

28. 6. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

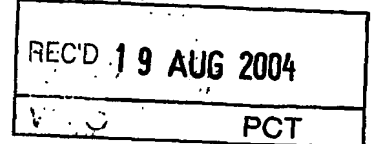
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 6 月 3 0 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 8 8 9 7 2  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 1 8 8 9 7 2 ]

出 願 人  
Applicant(s): ヒロセエンジニアリング株式会社

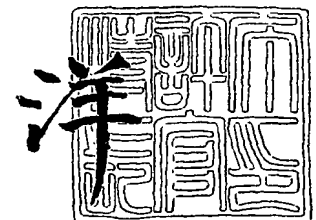


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 8 月 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 T1P084  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C09K 11/00  
G09F 13/20  
F21K 2/00

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都文京区本郷 2-35-16 コータス弓町 40  
2号

【氏名】 仲矢 忠雄

## 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市遠藤 942-1 サンハイム大辻 202  
号

【氏名】 池田 厚

## 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市遠藤 696-1 羽根沢 18-104

【氏名】 佐藤 三倉

## 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県海老名市国分北 1-33-15 レオパレス B  
P246 A館 102号

【氏名】 犀川 知行

## 【特許出願人】

【識別番号】 000108546

【氏名又は名称】 タイホー工業株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100087594

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 福村 直樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012069

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9722306

【プルーフの要否】 要

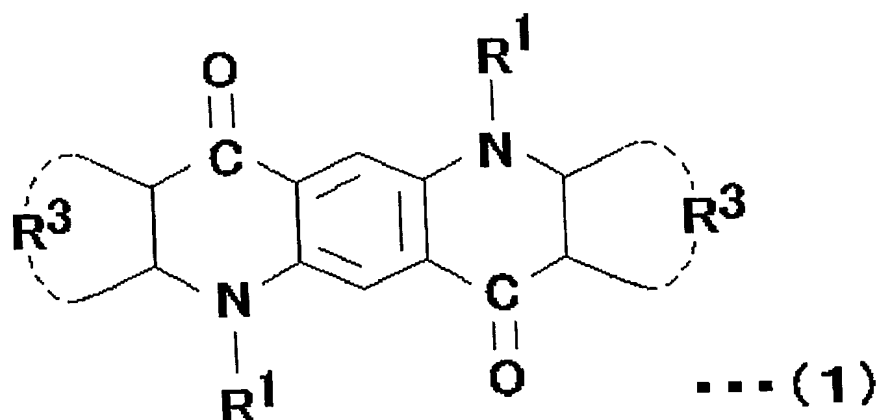
【書類名】 明細書

【発明の名称】 白色発光化合物、その製造方法、及び白色発光素子

【特許請求の範囲】

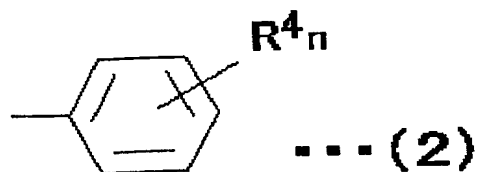
【請求項 1】 下記式 (1) で示される白色発光化合物。

【化 1】



(ただし、式 (1) における  $R^1$  は、水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、以下の式 (2) で示されるアリール基または以下の式 (3) で示されるアルアルキル基を表す。前記二つの  $R^1$  は、ともに水素原子であることはない。また、式 (1) における  $R^3$  は、以下の式 (4)～(8) で示される置換基から選ばれる一つの基を表し、二個の  $R^3$  は、互いに同一でも相違してもよい。)

【化 2】



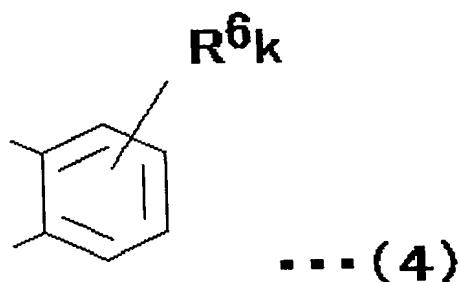
(ただし、式 (2) における  $R^4$  は、水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基または炭素数 1～5 のアルキル基を有するアルコキシ基を表す。式 (2) における  $n$  は、1～5 の整数を表す。)

【化3】



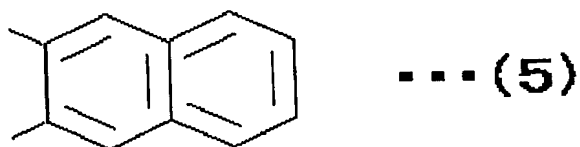
(ただし、式(3)における $\text{R}^5$ は、前記式(2)で示されるアリール基を表す。  
また、 $m$ は、1～10の整数を表す。)

【化4】

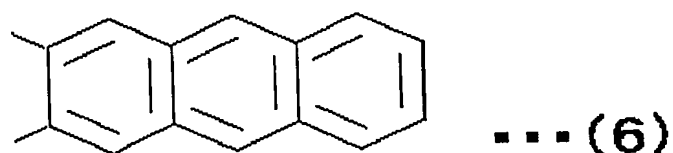


(ただし、式(4)における $\text{R}^6$ は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルキル基を有するアルコキシ基または前記式(2)で示されるアリール基を表す。また、 $k$ は、1～4の整数を表す。)

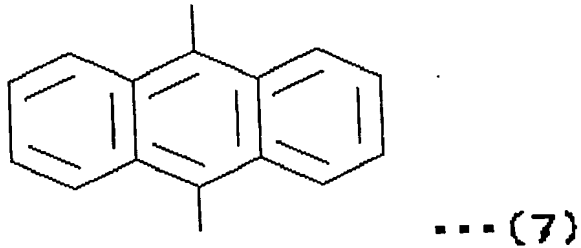
【化5】



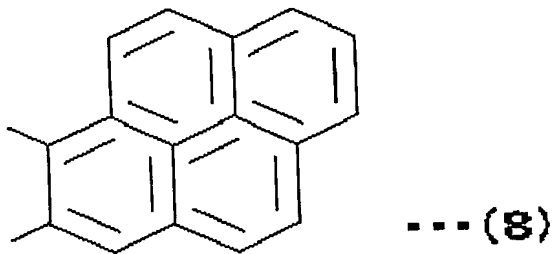
【化6】



【化7】

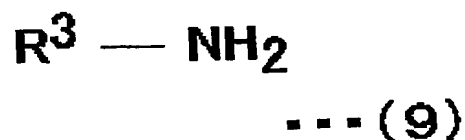


【化8】



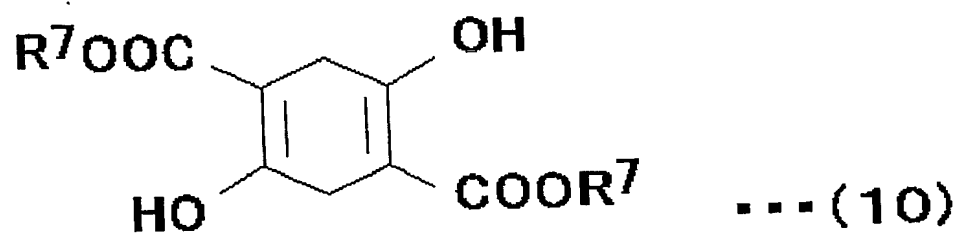
【請求項2】 以下の式(9)で示される芳香族アミンと以下の式(10)で示されるジオール化合物とを脱水反応させて得られる以下の式(11)で示される化合物を、脱水素反応させ、さらに、ハロゲン化アルキル ( $R^1-X$ : ただし、前記  $R^1$  は、前記請求項1における  $R^1$  と同様の意味を示し、 $X$  はハロゲン原子を示す。) と反応させて得られる以下の式(12)で示される化合物を閉環反応させて得られることを特徴とする前記式(1)で示される白色発光化合物の製造方法。

【化9】



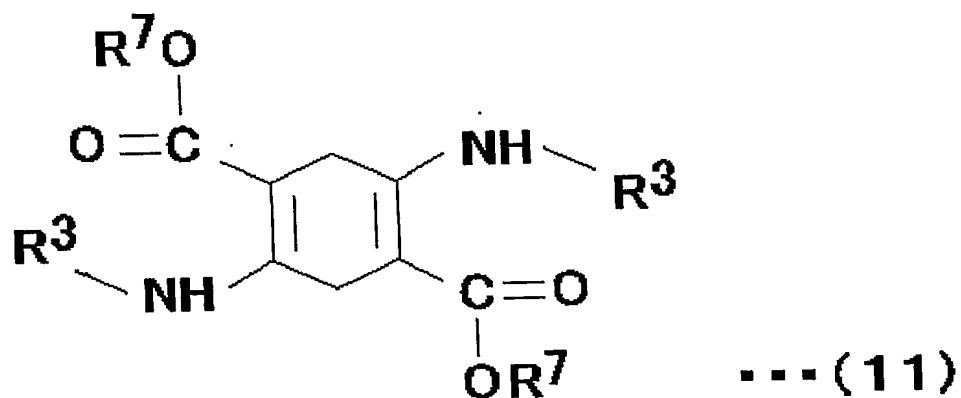
(ただし、式(9)における  $R^3$  は、前記請求項1における  $R^3$  と同様の意味を示す。)

【化 10】



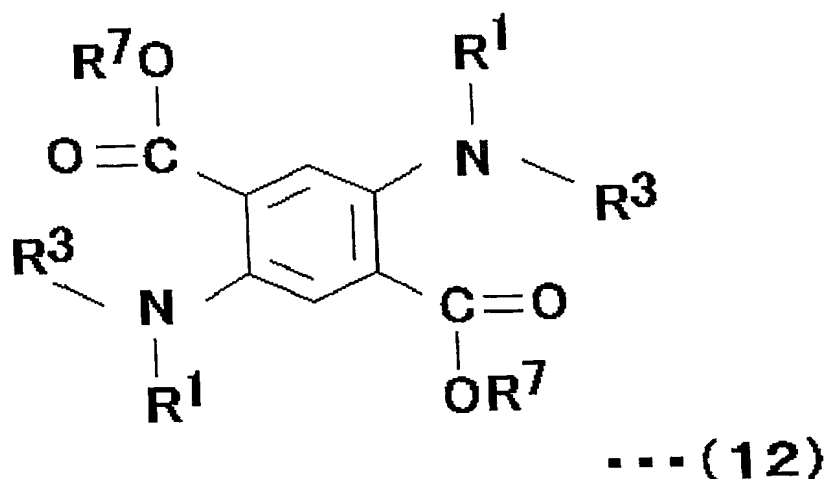
(ただし、式 (10) における二個の R<sup>7</sup> は、互いに同一であっても相違していてもよい。)

【化 11】



(ただし、式 (11) における R<sup>3</sup> および R<sup>7</sup> は、前記と同様の意味を示す。)

【化12】



(ただし、式(12)における $R^1$ は、前記請求項1における $R^1$ と同様の意味を示し、前記二つの $R^1$ は、ともに水素原子であることはない。また、式(12)における $R^3$ および $R^7$ は、前記と同様の意味を示す。)

【請求項3】 一对の電極間に、前記式(1)で示される白色発光化合物を含有する発光層を設けてなることを特徴とする発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、白色発光化合物、その製造方法及び発光素子に関し、更に詳しくは、単一の化合物でありながら白色に発光し得る新規物質である白色発光化合物、そのような新規な白色発光化合物を簡単に製造することのできる製造方法及び単一の前記白色発光化合物を含有する白色発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機EL素子は、従来、R、G、及びBの三原色それぞれを発光させる素子及び白色発光素子を中心に開発が進められてきた。白色発光は、複数の発光色を混色して白色発光を実現するものであった(特許文献1参照)。

【0003】



しかしながら、単一化合物で白色蛍光を発する化合物は、殆ど知られていない。

。

【0004】

【特許文献1】

特開昭63-19796号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

この発明の目的は、白色に発光可能な、例えば有機EL素子に利用可能な、単一化合物である白色発光化合物、その製造方法及びその白色発光化合物を利用した白色発光素子を提供することにある。この発明の他の目的は、有機EL素子等を初めとする各種の白色発光体に利用可能な白色発光可能な有機化合物を提供することにある。この目的を達成するために鋭意研究した結果、高輝度、高純度の白色発光が可能な単一発光化合物の合成に成功し、高寿命EL素子を発明するに至った。

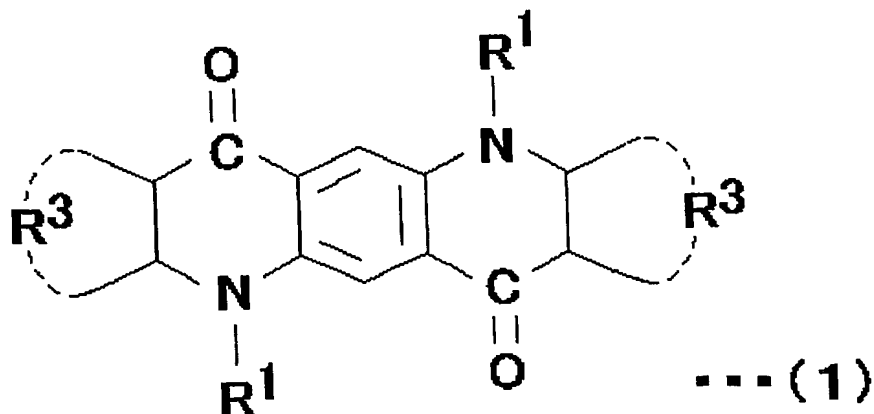
【0006】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するためのこの発明の第一の手段は、下記式(1)で示される白色発光化合物である。

【0007】

【化13】

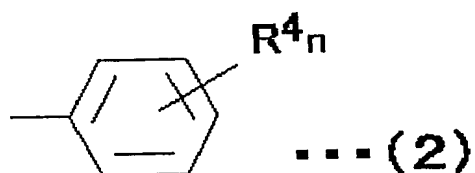


【0008】

(ただし、式(1)における $R^1$ は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、以下の式(2)で示されるアリール基または以下の式(3)で示されるアルアルキル基を表す。前記二つの $R^1$ は、ともに水素原子であることはない。また、式(1)における $R^3$ は、以下の式(4)～(8)で示される置換基から選ばれる一つの基を表し、二個の $R^3$ は、互いに同一でも相違してもよい。)

【0009】

【化14】



【0010】

(ただし、式(2)における $R^4$ は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～5のアルキル基を有するアルコキシ基を表す。式(2)における $n$ は、1～5の整数を表す。)

【0011】

【化15】

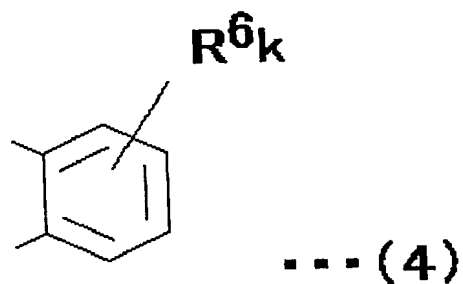


【0012】

(ただし、式(3)における $R^5$ は、前記式(2)で示されるアリール基を表す。また、 $m$ は、1～10の整数を表す。)

【0013】

【化16】

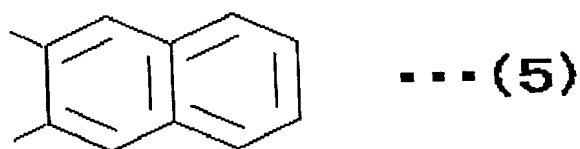


【0014】

(ただし、式(4)における $R^6$ は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルキル基を有するアルコキシ基または前記式(2)で示されるアリール基を表す。また、 $k$ は、1～4の整数を表す。)

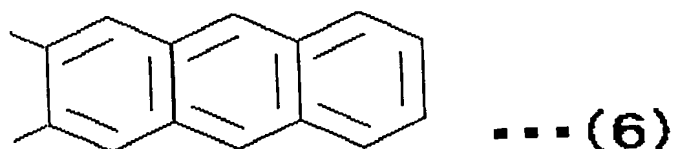
【0015】

【化17】



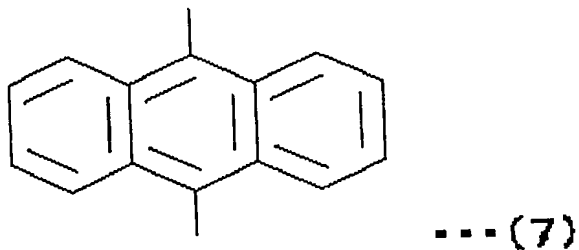
【0016】

【化18】



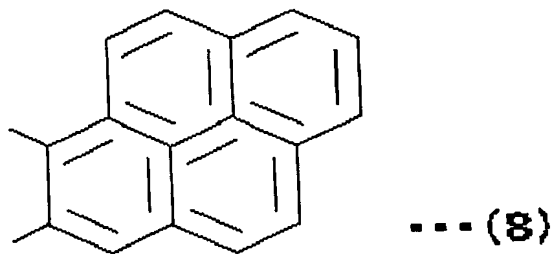
【0017】

【化19】



【0018】

【化20】

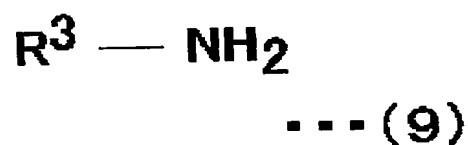


【0019】

前記課題を解決するためのこの発明の第二の手段は、以下の式(9)で示される芳香族アミンと以下の式(10)で示されるジオール化合物とを脱水反応させて得られる以下の式(11)で示される化合物を、脱水素反応させ、さらにハロゲン化アルキル ( $R^1-X$ : ただし、前記  $R^1$  は、前記と同様の意味を示し、 $X$  はハロゲン原子を示す。) と反応させて得られる以下の式(12)で示される化合物を閉環反応させて得られることを特徴とする前記式(1)で示される白色発光化合物の製造方法である。

【0020】

【化21】

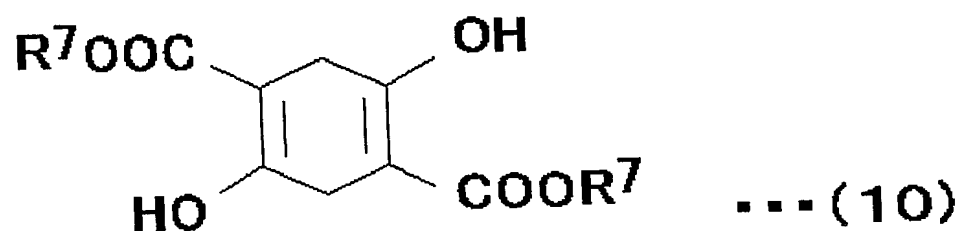


【0021】

(ただし、式(9)における $R^3$ は、前記と同様の意味を示す。)

【0022】

【化22】

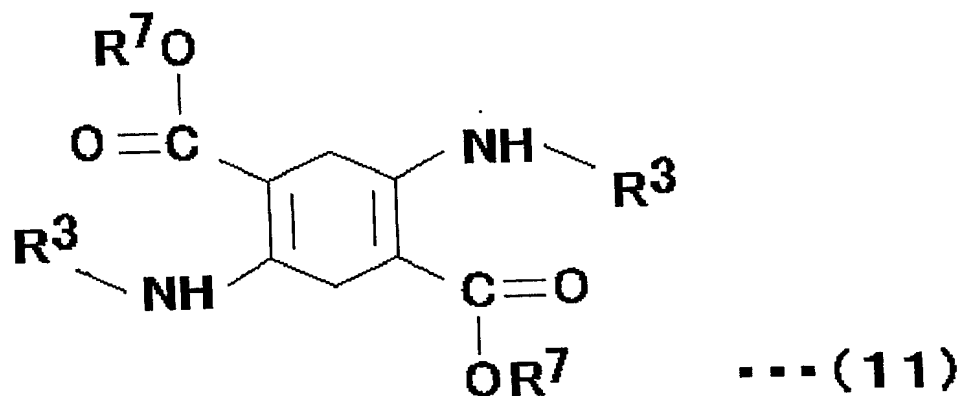


【0023】

(ただし、式(10)における二個の $R^7$ は、互いに同一であっても相違していてもよい。)

【0024】

【化23】

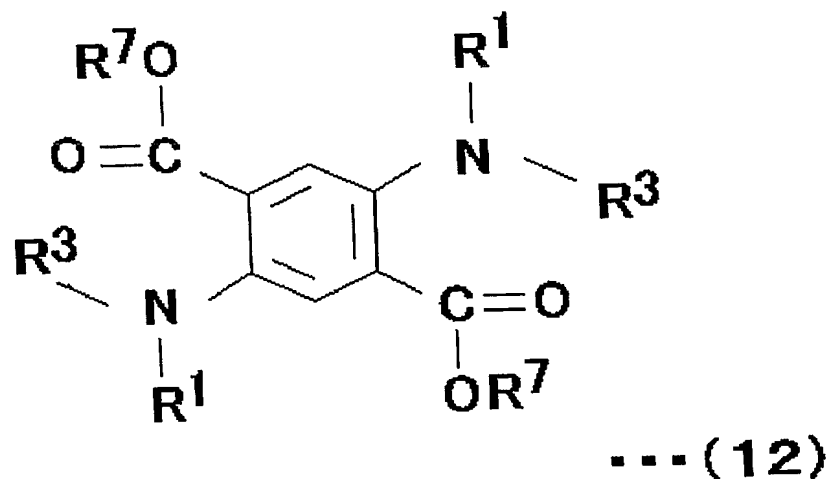


【0025】

(ただし、式(11)における $R^3$ および $R^7$ は、前記と同様の意味を示す。)

【0026】

【化 24】



【0027】

(ただし、式 (12) における  $R^1$  は、前記と同様の意味を示し、前記二つの  $R^1$  は、ともに水素原子であることはない。また、式 (12) における  $R^3$  および  $R^7$  は、前記と同様の意味を示す。)

【0028】

前記課題を解決するためのこの発明の第三の手段は、一对の電極間に、前記式 (1) で示される白色発光化合物を含有する発光層を設けてなることを特徴とする発光素子である。

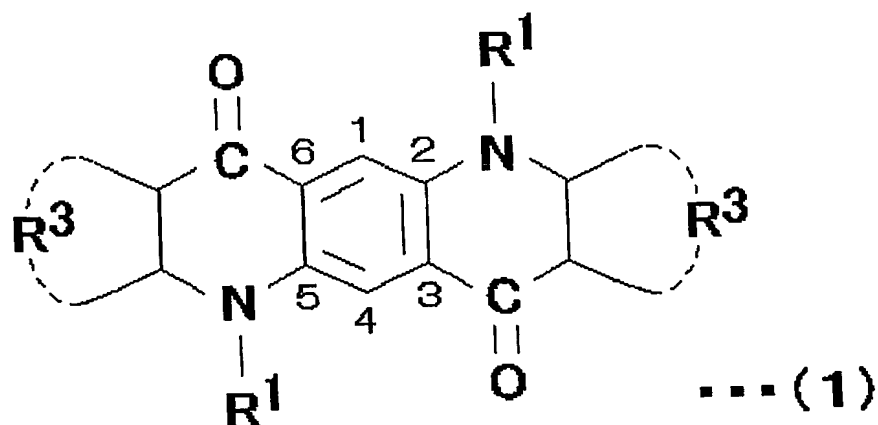
【0029】

【発明の実施の形態】

この発明に係る白色発光化合物は、式 (1) で示される。

【0030】

## 【化 25】



## 【0031】

式 (1) で示される白色発光化合物は、一つのベンゼン環並びに二つのカルボニル基、アルキルイミノ基 ( $-N(R^1)-$ ) および  $R^3$  で示される基から形成される。なお、式 (1) における 1～6 の数字は、説明のため便宜的に付した位置番号である。

## 【0032】

前記ベンゼン環は、3 位および 6 位の位置で、それぞれ異なる前記カルボニル基と結合し、2 位および 5 位の位置で、それぞれ異なる前記アルキルイミノ基と結合する。

## 【0033】

前記カルボニル基および前記アルキルイミノ基は、前記  $R^3$  と結合する。

## 【0034】

また、前記式 (1) における二つの  $R^1$  は、ともに水素原子であることはない。

## 【0035】

前記  $R^1$  は、水素原子または炭素数 1～10 のアルキル基を表す。

## 【0036】

前記炭素数 1～10 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ヘキシル基、ヘ

ブチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等を挙げることができ、中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基等を挙げることができ、なかでも、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、特に、メチル基、エチル基またはプロピル基が好ましい。

### 【0037】

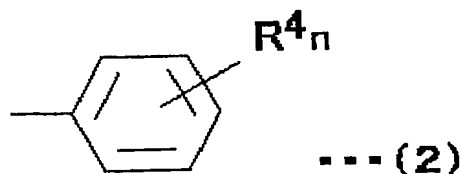
また、前記炭素数1～10のアルキル基は、それ自身が有する水素原子に代えて、フッ素原子を有することもでき、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、1,1-ジフルオロエチル基、1,2-ジフルオロエチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,2-トリフルオロエチル基、1,2,2-トリフルオロエチル基、1,1,2,2-テトラフルオロエチル基、1,1,2,2,2-ペンタフルオロエチル基、1-フルオロプロピル基、2-フルオロプロピル基、1,1-ジフルオロプロピル基、1,2-ジフルオロプロピル基、1,3-ジフルオロプロピル基、2,2-ジフルオロプロピル基、1,1,1-トリフルオロプロピル基、1,1,2-トリフルオロプロピル基、1,2,3-トリフルオロプロピル基、1,2,2-トリフルオロプロピル基、1,3,3-トリフルオロプロピル基等を挙げることができる。

### 【0038】

また、前記R<sup>1</sup>は、以下の式(2)で示されるアリール基を表す。

### 【0039】

### 【化26】



### 【0040】

式(2)で示されるアリール基は、基本骨格として、フェニル基を有し、このフェニル基は、五つのR<sup>4</sup>と結合している。

### 【0041】

式(2)におけるR<sup>4</sup>は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素



数 1～5 のアルキル基を有するアルコキシ基を表す。また、式 (2) における n は、1～5 の整数を表す。

#### 【0042】

前記炭素数 1～10 のアルキル基としては、前記式 (1) についての説明中で記載したとおりである。

#### 【0043】

前記炭素数 1～5 のアルキル基を有するアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペントキシ基等を挙げることができ、なかでも、炭素数 1～3 のアルキル基を有するアルコキシ基が好ましく、特に、メトキシ基またはエトキシ基が好ましい。

#### 【0044】

前記式 (2) で示されるアリール基は、少なくとも一つのアルコキシ基を有するのが好ましく、前記アルコキシ基の結合位置としては、特に制限はないが、なかでも、オルト位またはメタ位が好ましい。

#### 【0045】

また、式 (1) における R<sup>1</sup> は、以下の式 (3) で示されるアルアルキル基を表す。

#### 【0046】

#### 【化 27】



#### 【0047】

式 (3) で示されるアルアルキル基は、メチレン基と R<sup>5</sup> とから構成され、前記 R<sup>5</sup> は、前記式 (2) で示されるアリール基を表す。また、式 (3) における m は、前記式 (1) における窒素原子と前記アリール基とに介在するメチレン基の分子数を表し、メチレン基の分子数は、特に制限はないが、なかでも、1 または 2 であるのが好ましい。

## 【0048】

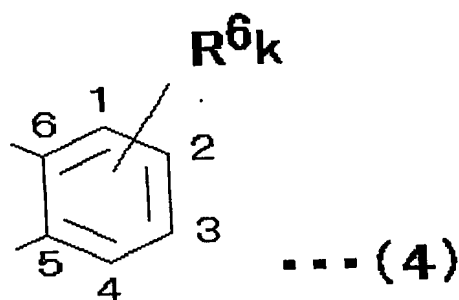
前記アルキル基としては、例えば、ベンジル基またはフェネチル基等を挙げることができ、特に、ベンジル基が好ましい。

## 【0049】

式(1)における $R^3$ は、以下の式(4)で示される置換基を表す。なお、式(4)における1～6の数字は、説明のため便宜的に付した位置番号である。

## 【0050】

## 【化28】



## 【0051】

前記式(4)で示される基は、ベンゼン環を有し、このベンゼン環中の隣接する炭素原子が、それぞれ前記式(1)におけるカルボニル基の炭素原子およびアルキルイミノ基の窒素原子と結合する。

## 【0052】

例えば、前記式(4)では、ベンゼン環の5位の炭素原子が、前記式(1)におけるカルボニル基の炭素原子と、また、ベンゼン環の6位の炭素原子が、前記式(1)におけるアルキルイミノ基の窒素原子と結合する。前記ベンゼン環におけるその他の炭素原子は、それぞれ、 $R^6$ と結合する。

## 【0053】

前記 $R^6$ は、水素原子または炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルキル基を有するアルコキシ基または前記式(2)で示されるアリール基を表す。

また、式(4)における $k$ は、1～4の整数を表す。

## 【0054】

前記炭素数1～5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、

イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基等を挙げることができ、なかでも、炭素数1～3のアルキル基が好ましい。

#### 【0055】

前記炭素数1～5のアルキル基を有するアルコキシ基または前記式(2)で示されるアリール基は、前述のとおりである。

#### 【0056】

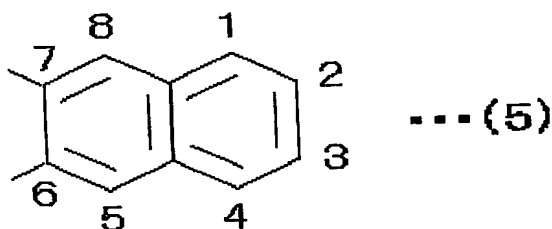
前記式(4)で示される基は、前記式(2)で示されるアリール基を少なくとも一つ有するのが好ましく、前記アリール基の結合位置としては、特に制限はない。

#### 【0057】

式(1)における $R^3$ は、以下の式(5)で示される基を表す。なお、式(5)における1～8の数字は、説明のため便宜的に付した位置番号である。

#### 【0058】

#### 【化29】



#### 【0059】

前記式(5)で示される基は、ナフタレン環を有し、このナフタレン環の6位および7位にある炭素原子が、前記式(1)におけるカルボニル基の炭素原子およびアルキルイミノ基の窒素原子と結合する。なお、前記ナフタレン環における前記カルボニル基およびアルキルイミノ基の結合位置は、6位および7位に限られることはなく、1位および2位、2位および3位、3位および4位、5位および6位または7位および8位であってもよい。

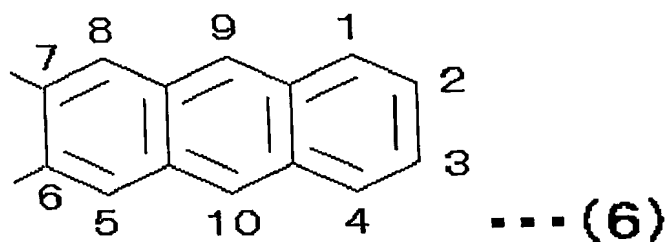
#### 【0060】

式(1)における $R^3$ は、以下の式(6)で示される基を表す。なお、式(6

)における1～10の数字は、説明のため便宜的に付した位置番号である。

【0061】

【化30】



【0062】

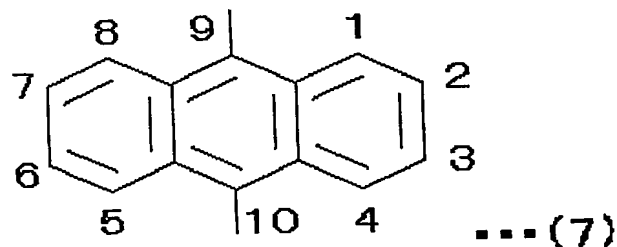
前記式(6)で示される基は、アントラセン環を有し、このアントラセン環の6位および7位にある炭素原子が、前記式(1)におけるカルボニル基の炭素原子およびアルキルイミノ基の窒素原子と結合する。なお、前記アントラセン環における前記カルボニル基およびアルキルイミノ基の結合位置は、6位および7位に限られることはなく、1位および2位、2位および3位、3位および4位、5位および6位または7位および8位であってもよい。

【0063】

式(1)におけるR<sup>3</sup>は、以下の式(7)で示される基を表す。なお、式(7)における1～10の数字は、説明のため便宜的に付した位置番号である。

【0064】

【化31】



【0065】

前記式(7)で示される基は、アントラセン環を有し、このアントラセン環の9位および10位にある炭素原子が、前記式(1)におけるカルボニル基の炭素

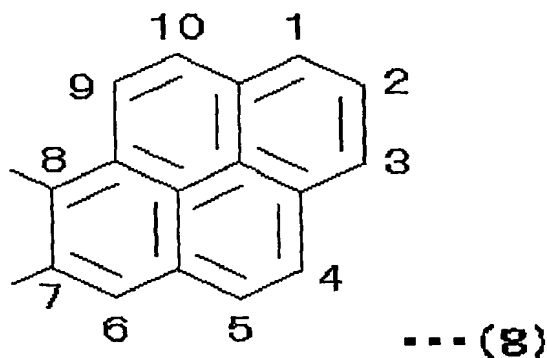
原子およびアルキルイミノ基の窒素原子と結合する。なお、前記アントラセンにおける前記カルボニル基およびアルキルイミノ基の結合位置は、9位および10位に限られることはなく、1位および4位または5位および8位であってもよい。

# 【0066】

式(1)における $R^3$ は、以下の式(8)で示される基を表す。なお、式(8)における1~10の数字は、説明のため便宜的に付した位置番号である。

# 【0067】

# 【化32】



# 【0068】

前記式(8)で示される基は、ピレン環を有し、このピレン環の7位および8位にある炭素原子が、前記式(1)におけるカルボニル基の炭素原子およびアルキルイミノ基の窒素原子と結合する。なお、前記ピレンにおける前記カルボニル基およびアルキルイミノ基の結合位置は、7位および8位に限られることはなく、1位および2位、2位および3位、4位および5位、6位および7位または9位および10位であってもよい。

# 【0069】

以上、本発明に係る白色発光化合物の構造的特徴について記載したが、興味深いことに、本発明に係る白色発光化合物は、後述する実施例1から判かるように、ベンゼンおよびトルエン等の極性溶媒に溶解させると、その溶液は、白色を発するが、硫酸、リン酸およびポリリン酸等のプロトン酸に溶解させると、その溶

液は、赤色を発する。

#### 【0070】

前記式(1)に示される白色発光化合物は、芳香族アミンとヒドロキノン化合物とを脱水反応させて得られる化合物を、脱水素反応、次いで、アルキル化反応させ、さらに、閉環反応させることにより得られる。

#### 【0071】

前記芳香族アミンとしては、単環式芳香族アミンまたはビフェニル、ナフタレン、アントラセンおよびピレン等の二つ以上の環構造を有する多環式芳香族アミンを挙げることができる。

#### 【0072】

前記単環式芳香族アミンとしては、2-tert-ブチルアニリン等の2-アルキルアニリン、4-n-ヘプチルアニリンおよび4-n-オクチルアニリン等の4-n-アルキルアニリンまたは2,5-ジメトキシアニリン等の2-メトキシ-5R-アニリン等を挙げることができる。

#### 【0073】

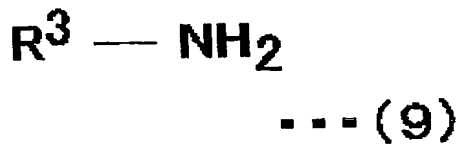
また、前記多環式芳香族アミンとしては、2-アミノビフェニル、3-アミノビフェニル、2-アミノ-3-メトキシビフェニル、2-アミノ-4-メトキシビフェニル、2-アミノ-5-メトキシビフェニル、2-アミノ-6-メトキシビフェニル、3-アミノ-2-メトキシビフェニル、3-アミノ-4-メトキシビフェニル、3-アミノ-5-メトキシビフェニル、3-アミノ-6-メトキシビフェニル、4-アミノ-2-メトキシビフェニルおよび4-アミノ-3-メトキシビフェニル等のビフェニルアミン、1-ナフチルアミンおよび2-ナフチルアミンのナフチルアミン、1-アントリルアミン、2-アントリルアミンおよび9-アントリルアミンのアントリルアミンまたは1-アミノピレンおよび2-アミノピレン等のアミノピレン等を挙げることができる。

#### 【0074】

以下、式(9)で示される芳香族アミンと式(10)で示されるジオール化合物とから本発明における白色発光化合物を製造する方法について詳細に述べる。

#### 【0075】

【化 3 3】

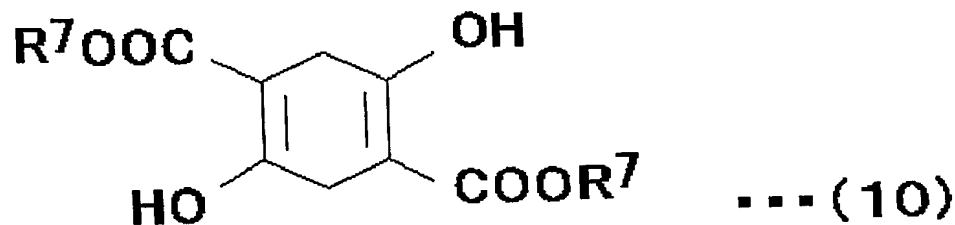


【0076】

ただし、式 (9) における  $R^3$  は、前記のとおりである。

【0077】

【化 3 4】



【0078】

式 (10) における  $R^7$  は、炭素数 1～3 の直鎖状アルキル基を表す。

【0079】

前記炭素数 1～3 の直鎖状アルキル基としては、メチル基、エチル基または n-プロピル基を挙げることができる。

【0080】

前記芳香族アミンと前記ジオール化合物とを溶媒中で加熱すると、前記芳香族アミンが有するアミノ基と前記ジオール化合物が有するヒドロキシル基との間で脱水反応が起こる。

【0081】

前記溶媒としては、メタノール、エタノールおよびイソプロピルアルコール等のアルコール性溶媒または酢酸、無水酢酸、フタル酸、無水フタル酸等の酸性溶媒を挙げることができる。

【0082】

前記反応温度は、100～130℃であるのが好ましい。

## 【0083】

なお、前記反応においては、前記溶媒に脱水触媒を添加してもよい。

## 【0084】

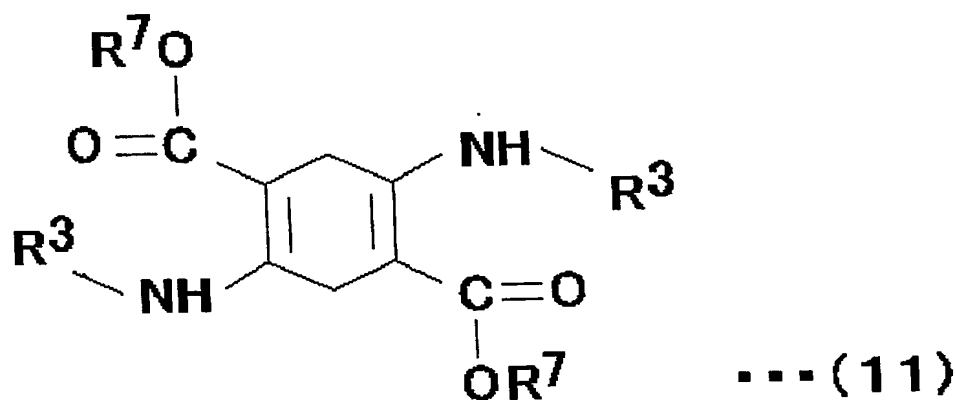
前記脱水触媒としては、公知の触媒を用いることができ、例えば、酸化アルミニウム、酸化カルシウムまたは酸化銅等を挙げることができる。

## 【0085】

前記脱水反応により式(11)で示される化合物を得ることができる。

## 【0086】

## 【化35】



## 【0087】

次いで、前記脱水反応により得られる式(11)で示される化合物および脱水素触媒を、溶媒に加えて調製される混合溶液を加熱することにより、脱水素反応させる。

## 【0088】

前記溶媒としては、無極性溶媒またはオルトジクロロベンゼン、メタジクロロベンゼン、ピリジン、ジオキサンおよびN、N-ジメチルホルムアミド等の極性溶媒を挙げることができる。

## 【0089】

前記反応温度は、140～180℃であるのが好ましい。

## 【0090】



前記脱水素触媒としては、公知の脱水素触媒を用いることができ、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、鉄、亜鉛、酸化アルミニウムまたは塩化アルミニウム等を挙げることができる。

【0091】

前記脱水素反応により、式(11)の中心に位置するシクロヘキセン環がベンゼン環に変化した化合物を得ることができる。

【0092】

さらに、脱水素反応により得られる化合物およびハロゲン化アルキル( $R^1-X$ )と溶媒とを加えて調製される混合溶液を加熱することにより、アルキル化反応させる。

【0093】

前記ハロゲン化アルキルが有するXは、ハロゲン原子を示し、このハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子または臭素原子等を挙げることができる。

【0094】

また、前記ハロゲン化アルキルが有する $R^1$ は、前記のとおりである。

【0095】

前記溶媒としては、無極性溶媒またはオルトジクロロベンゼン、メタジクロロベンゼン、ピリジン、ジオキサンおよびN,N-ジメチルホルムアミド等の極性溶媒を挙げることができる。

【0096】

前記反応温度は、140～180℃であるのが好ましい。

【0097】

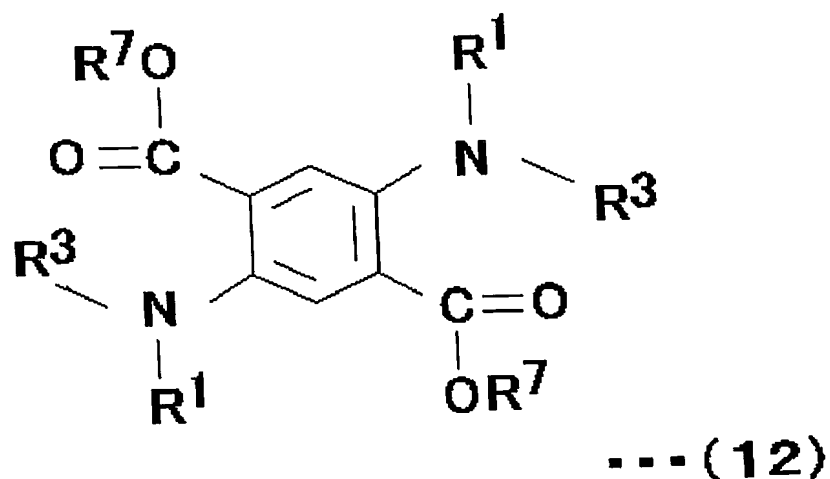
この反応においては、適宜、触媒を用いてもよい。

【0098】

この反応により、式(12)で示される化合物を得ることができる。

【0099】

【化36】



【0100】

前記式(12)で示される化合物を、溶媒に溶解させた溶液に、触媒を加え、この溶液を加熱することにより閉環反応させる。

【0101】

前記溶媒としては、無極性溶媒またはオルトジクロロベンゼン、パラジクロロベンゼン、ピリジン、ジオキサンおよびN, N-ジメチルホルムアミド等の極性溶媒を挙げることができる。

【0102】

前記反応温度は、140～180℃であるのが好ましい。

【0103】

前記触媒としては、この閉環反応の反応速度を速める限りにおいて、公知の触媒を用いることができ、例えば、トルエンスルホン酸またはキシレンスルホン酸を挙げることができる。

【0104】

この反応により、式(1)で示される化合物を得ることができる。

【0105】

反応の終了後には、常法に従って精製操作及び分離操作をすることにより式(1)で示される化合物を得ることができる。得られた化合物はIR分析、NMR

分析および蛍光分析で容易に確認することができる。

#### 【0106】

この発明に係る白色発光化合物は、式(9)で示される芳香族アミンと式(10)で示されるヒドロキノン化合物とを原料として、脱水反応、脱水素反応、アルキル化反応および閉環反応させるので、単に加熱するだけで容易に製造されることができる。このような簡便な白色発光化合物の製造方法は、工業的な製造方法である。

#### 【0107】

次にこの発明に係る白色発光素子について説明する。

#### 【0108】

この発明に係る白色発光化合物は、電磁波エネルギーを与えることにより、全体として400～620nmの領域にわたる可視部発光が見られ、例えば図44に示されるような蛍光スペクトルを有し、白色発光可能な有機EL素子に利用することができる。

#### 【0109】

図1は、一層型有機EL素子でもある白色発光素子の断面構造を示す説明図である。図1に示されるように、この白色発光素子Aは、透明電極2を形成した基板1上に、発光材料を含有する発光層3及び電極層4をこの順に積層して成る。

#### 【0110】

図1に示される白色発光素子は、透明電極2及び電極層4に電流を通電すると、白色に発光する。発光は、前記透明電極2と前記電極層4との間に電界が印加されると、電極層4側から電子が注入され、透明電極2から正孔が注入され、更に電子が発光層3において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

#### 【0111】

図1に示される白色発光素子Aは、その全体形状を大面積の平面形状にすると、例えば壁面、あるいは天井に装着して、大面積壁面白色発光素子、及び大面積天井面白色発光素子等の面状発光照明装置とすることができる。つまり、この白色発光素子は、従来の蛍光灯のような線光源あるいは電球と言った点光源に代え

て面光源として利用されることができる。特に、居住のための室内、事務用の室内、車両室内等の壁面、天井面、あるいは床面をこの白色発光素子により面光源として発光ないし照明することができる。さらに、この白色発光素子Aをコンピュータにおける表示画面、携帯電話における表示画面、金銭登録機における数字表示画面等のバックライトに使用することができる。その他、この白色発光素子Aは、直接照明、間接照明等の様々の光源として使用されることができ、また、夜間に発光させることができ、視認性が良好である広告装置、道路標識装置、及び発光掲示板、更には自動車等の車両におけるブレーキランプ等の光源に使用されることもできる。しかも、この白色発光素子Aは、特定の化学構造を有する白色発光化合物を発光層に有するので、発光寿命が長い。したがって、この白色発光素子Aにより発光が長寿命である光源とすることができる。

#### 【0112】

また、この白色発光素子Aを、筒状に形成された基板1と、その基板1の内面側に透明電極2、発光層3及び電極層4をこの順に積層してなる管状発光体とすることができる。この白色発光素子Aは、水銀を使用していないので、従来の水銀を使用する蛍光灯に代替して環境に優しい光源とすることができる。

#### 【0113】

基板1としては、透明電極2をその表面に形成することができる限り、公知の基板を採用することができる。この基板1として、例えばガラス基板、プラスチックシート、セラミック、表面に絶縁塗料層を形成する等の、表面を絶縁性に加工してなる金属板等を挙げることができる。この基板1が不透明であるときには、この白色発光素子は、基板1とは反対側に白色光を照射することができる片面照明装置である。また、この基板1が透明であるときには、白色発光素子の基板1側及びその反対側の面から、白色光を照射することができる両面照明装置である。

#### 【0114】

前記透明電極2としては、仕事関数が大きくて透明であり、電圧を印加することにより陽極として作用して前記発光層3にホールを注入することができる限り様々の素材を採用することができる。具体的には、透明電極2は、ITO、In

$\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdO}$ 等、及びそれらの化合物等の無機透明導電材料、及びポリアニリン等の導電性高分子材料等で形成することができる。

#### 【0115】

この透明電極 2 は、前記基板 1 上に、化学気相成長法、スプレーパイロリシス、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタ法、イオンビームスパッタ法、イオンプレーティング法、イオンアシスト蒸着法、その他の方法により形成されることができる。

#### 【0116】

なお、基板が不透明部材で形成されるときには、基板上に形成される電極は透明電極である必要はない。

#### 【0117】

発光層 3 は、この発明における特定の白色発光化合物を含有する層である。この発光層 3 は、この発明における特定の白色発光化合物を高分子中に分散してなる高分子膜として形成することができ、また、前記白色発光化合物を前記透明電極 2 上に蒸着してなる蒸着膜として形成することができる。

#### 【0118】

前記高分子膜における高分子としては、ポリビニルカルバゾール、ポリ(3-アルキレンチオフェン)、アリアルアミンを含有するポリイミド、ポリフルオレイン、ポリフェニレンビニレン、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルカルバゾール/ $\alpha$ -メチルスチレン共重合体等を挙げることができる。これらの中でも好ましいのは、ポリビニルカルバゾールである。

#### 【0119】

前記高分子膜中における前記白色発光化合物の含有量は、通常、0.01~2重量%、好ましくは0.05~0.5重量%である。

#### 【0120】

前記高分子膜の厚みは、通常30~500nm、好ましくは100~300nmである。高分子膜の厚みが薄すぎると発光光量が不足することがあり、高分子膜の厚みが大きすぎると、駆動電圧が高くなりすぎて好ましくないことがあり、また、面状体、管状体、湾曲体、環状体とするときの柔軟性に欠けることがある。

## 【0121】

前記高分子膜は、前記高分子とこの発明における白色発光化合物とを適宜の溶媒に溶解してなる溶液を用いて、塗布法例えばスピンキャスト法、コート法、及びディップ法等により形成することができる。

## 【0122】

前記発光層 3 が蒸着膜であるとき、その蒸着膜の厚みは、発光層における層構成等により相違するが、一般的には 0.1 ~ 100 nm である。蒸着膜の厚みが小さすぎるとき、あるいは大きすぎるときには、前述したのと同様の問題を生じることがある。

## 【0123】

前記電極層 4 は、仕事関数の小さな物質が採用され、例えば、MgAg、アルミニウム合金、金属カルシウム等の、金属単体又は金属の合金で形成されることができる。好適な電極層 4 はアルミニウムと少量のリチウムとの合金電極である。この電極層 4 は、例えば基板 1 の上に形成された前記発光層 3 を含む表面に、蒸着技術により、容易に形成することができる。

## 【0124】

塗布法及び蒸着法のいずれを採用して発光層を形成するにしても、電極層と発光層との間に、バッファ層を介装するのが好ましい。

## 【0125】

前記バッファ層を形成することのできる材料として、例えば、フッ化リチウム等のアルカリ金属化合物、フッ化マグネシウム等のアルカリ土類金属化合物、酸化アルミニウム等の酸化物、4, 4'-ビスカルバゾールビフェニル (Cz-TPD) を挙げることができる。また、例えばITO等の陽極と有機層との間に形成されるバッファ層を形成する材料として、例えばm-MTDATA (4, 4', 4''-トリス (3-メチルフェニルフェニルアミノ) トリフェニルアミン)、フタロシアニン、ポリアニリン、ポリチオフェン誘導体、無機酸化物例えば酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム、フッ化リチウムを挙げることができる。これらのバッファ層は、その材料を適切に選択することにより、白色発

光素子である有機EL素子の駆動電圧を低下させることができ、発光の量子効率を改善することができ、発光輝度の向上を達成することができる。

#### 【0126】

次にこの発明に係る白色発光素子の第2の例を図に示す。図2は多層型有機EL素子である白色発光素子の断面を示す説明図である。

#### 【0127】

図2に示すように、この白色発光素子Bは、基板1の表面に、透明電極2、ホール輸送層5、発光層3a、3b、電子輸送層6及び電極層4をこの順に積層してなる。

#### 【0128】

基板1、透明電極2、及び電極層4については、図1に示された白色発光素子Aにおけるのと、同様である。

#### 【0129】

図2に示される白色発光素子Bにおける発光層は発光層3a及び発光層3bよりなり、発光層3aはこの発明における白色発光化合物の蒸着膜である。発光層3bは、DPVB<sub>i</sub>層である。このDPVB<sub>i</sub>層は、ホスト材料的な機能を有する層である。

#### 【0130】

前記ホール輸送層5に含まれるホール輸送物質としては、トリフェニルアミン系化合物例えばN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(m-トリル)-ベンジジン(TPD)、及び $\alpha$ -NPD等、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、複素環系化合物、 $\pi$ 電子系スターバースト正孔輸送物質等を挙げることができる。

#### 【0131】

前記電子輸送層6に含まれる電子輸送物質としては、前記電子輸送性物質としては、例えば、2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ピフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール誘導体及び2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、並びに2,5-ビス(5'-tert-ブチル-2'-ベンゾキサゾリル)チオフェン等を挙げることができる。

また、電子輸送性物質として、例えばキノリノールアルミ錯体 (A 1 q 3)、ベンゾキノリノールベリリウム錯体 (B e b q 2) 等の金属錯体系材料を好適に使用することもできる。

#### 【0132】

図2における白色発光素子Bでは、電子輸送層6はA 1 q 3を含有する。

#### 【0133】

各層の厚みは、従来から公知の多層型有機EL素子におけるのと同様である。

#### 【0134】

図2に示される白色発光素子Bは、図1に示される白色発光素子Aと同様に作用し、発光する。したがって、図2に示される白色発光素子Bは、図1に示される白色発光素子Aと同様の用途を有する。

#### 【0135】

図3に、この発明に係る白色発光素子の第3の例を示す。図3は、多層型有機EL素子である白色発光素子の断面を示す説明図である。

#### 【0136】

図3に示される白色発光素子Cは、基板1の表面に、透明電極2、ホール輸送層5、発光層3、電子輸送層8及び電極層4をこの順に積層してなる。

#### 【0137】

この図3に示す白色発光素子Cは前記白色発光素子Bと同様である。

#### 【0138】

図4に白色発光素子の他の例を示す。この図4に示す白色発光素子Dは、基板1、電極2、ホール輸送層5、発光層3及び電極層4をこの順に積層してなる。

#### 【0139】

前記図1～4に示される白色発光素子の外に、基板上に形成された透明電極である陽極と電極層である陰極との間に、ホール輸送性物質を含有するホール輸送層と、この発明における白色発光化合物含有の電子輸送性発光層とを積層して成る二層型有機低分子発光素子（例えば、陽極と陰極との間に、ホール輸送層と、ゲスト色素としてこの発明における白色発光化合物及びホスト色素を含有する発光層とを積層して成る二層型色素ドープ型発光素子）、陽極と陰極との間に、ホ



ール輸送性物質を含有するホール輸送層と、この発明における白色発光化合物と電子輸送性物質とを共蒸着してなる電子輸送性発光層とを積層して成る二層型有機発光素子（例えば、陽極と陰極との間に、ホール輸送層と、ゲスト色素としてこの発明における白色発光化合物及びホスト色素とを含有する電子輸送性発光層とを積層して成る二層型色素ドーピング型有機発光素子）、陽極と陰極との間に、ホール輸送層、この発明における白色発光化合物含有の発光層及び電子輸送層を積層して成る三層型有機発光素子を挙げることができる。

#### 【0140】

この発光素子における電子輸送性発光層は、通常の場合、50～80%のポリビニルカルバゾール（PVK）と、電子輸送性発光剤5～40%と、この発明に係る白色発光化合物0.01～20%（重量）とで形成されていると、白色発光が高輝度で起こる。

#### 【0141】

また、前記発光層中には、増感剤としてルブレンが含有されているのが好ましく、特に、ルブレンとAlq3とが含有されているのが好ましい。

#### 【0142】

この発明に係る白色発光化合物を利用した白色発光素子は、例えば一般に直流駆動型の有機EL素子として使用することができ、また、パルス駆動型の有機EL素子及び交流駆動型の有機EL素子としても使用することができる。

#### 【0143】

##### 【実施例】

##### （実施例1）白色発光化合物の合成

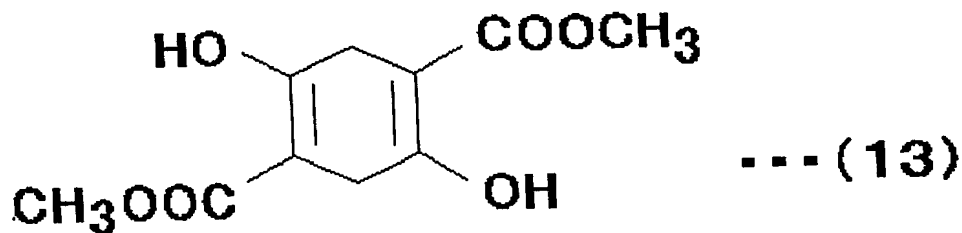
##### <脱水反応>

1L三口フラスコに、3-アミノビフェニル25.0g、以下の式（13）で示されるヒドロキノン化合物（1,4-シクロヘキサジオン-2,5-カルボキシレイト）15.5g、酢酸250mlおよびエタノール250mlを入れた。この三口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで115℃に加熱し、攪拌しながら4時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、ガラスフィルターで濾過して固形物を得た。この固形物をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄

し、真空乾燥させ、橙色の結晶 16.0 g を得た。

【0144】

【化37】

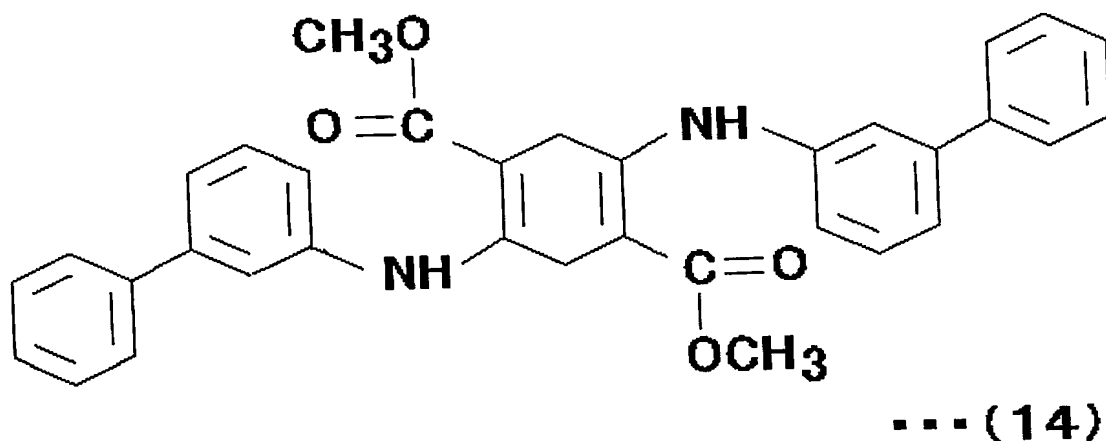


【0145】

得られた結晶のNMRスペクトルチャートを図5に、IRスペクトルチャートを図6に示す。

【0146】

【化38】



【0147】

<脱水素反応>

1 L三口フラスコに、脱水反応で得られた化合物 15.0 g およびオルトジクロロベンゼン 500 ml を入れ、この溶液を室温に保ち、攪拌しながら、30 分かけて 95% 硫酸を少しずつ、添加した（総添加量 0.2 g）。この三口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで 160℃ に加熱し、攪拌しながら 2 時間反応させた。反応終了後、溶液を氷冷し、クロロホルムを用いて抽出した後、

抽出液を水洗し、硫酸ナトリウムで水分を完全除去した後、濾過した。得られた濾液を濃縮乾固して固形分を得、この固形分をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、赤色の結晶 12.5 g を得た。  
得られた結晶の NMR スペクトルチャートを図 7 に、IR スペクトルチャートを図 8 に示す。

#### 【0148】

##### <アルキル化反応>

500 ml 耐圧瓶に、脱水素反応で得られた化合物 5.0 g、 $\alpha$ -クロロ-p-キシレン 8.0 g および N, N-ジメチルホルムアミド 300 ml を入れた。この耐圧瓶内の溶液を、シリコンオイルバスで 160℃ に加熱し、攪拌しながら 20 時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、エバポレーターで濃縮した後、濃縮液を氷冷し、水酸化ナトリウムを加え、濃縮液を中性にした。次いで、クロロホルムを用いて抽出した後、抽出液を水洗し、硫酸ナトリウムで水分を完全除去した後、濾過した。得られた濾液を濃縮乾固し固形分を得、この固形分をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、赤褐色の結晶 3.2 g を得た。

#### 【0149】

得られた結晶の IR スペクトルチャートを図 9 に示す。

#### 【0150】

##### <閉環反応>

500 ml 三口フラスコに、アルキル化反応で得られた化合物 3.0 g、p-トルエンスルホン酸一水和物 4.8 g および オルトジクロロベンゼン 200 ml を入れた。この三口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで 160℃ に加熱し、攪拌しながら 20 時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、エバポレーターで濃縮した後、ガラスフィルターを用いて濾過し、固形物を得た。この固形物をメタノール、アセトン、石油エーテルを用いて、この順で洗浄し、真空乾燥させ、紫黒色の結晶 2.1 g を得た。

#### 【0151】

得られた結晶の NMR スペクトルチャートを図 10 に、IR スペクトルチャー

トを図 11 に示す。

#### 【0152】

また、トルエンに得られた結晶を 15 mg/L の濃度になるように溶解して試料液を調製した。この試料液を、日立製作所製の F-4500 型分光蛍光光度計に装填して、以下の条件にて蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光スペクトルを図 12 に示す。

#### 【0153】

##### 測定条件

測定モード	波長スキャン
励起波長	365 nm
蛍光開始波長	400 nm
蛍光終了波長	700 nm
スキャンスピード	2400 nm/分
励起側スリット	5.0 nm
蛍光側スリット	2.5 nm
ホトマル電圧	700 V

#### 【0154】

図 12 では、450～550 nm に蛍光発光が見られ、この実施例で得られた結晶は、白色光を発することが確認された。

#### 【0155】

さらに、閉環反応で得られた結晶を硫酸に 100 mg/L の濃度になるように溶解して試料液を調製した。この試料液を、日立製作所製の F-4500 型分光蛍光光度計に装填して、前記と同様の条件にて蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光スペクトルを図 13 に示す。

#### 【0156】

図 13 から、この実施例における閉環反応で得られた結晶は、600～650 nm に蛍光発光が見られることがわかった。

#### 【0157】

(実施例 2) 白色発光化合物の合成

## &lt;脱水反応&gt;

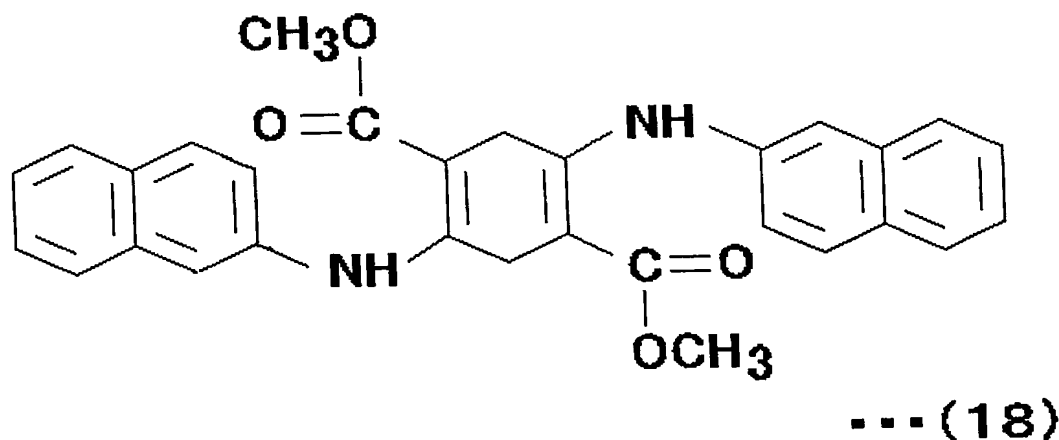
1 L三口フラスコに、1-ナフチルアミン 20.0 g、前記式(13)で示されるヒドロキノン化合物(1,4-シクロヘキサジオン-2,5-カルボキシレイト) 14.5 g、酢酸 250 ml およびエタノール 250 ml を入れた。この三口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで 115℃ に加熱し、攪拌しながら 4 時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、ガラスフィルターで濾過して固形物を得た。この固形物をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄し、真空乾燥させ、橙色の結晶 16.0 g を得た。

## 【0158】

得られた結晶の NMR スペクトルチャートを図 14 に、IR スペクトルチャートを図 15 に示す。これより、得られた結晶は、以下の式(18)で示される構造を有する化合物であると同定した。

## 【0159】

## 【化39】



## 【0160】

## &lt;脱水素反応&gt;

1 L三口フラスコに、脱水反応で得られた化合物 15.0 g およびオルトジクロロベンゼン 500 ml を入れ、この溶液を室温に保ち、攪拌しながら、30 分かけて 95% 硫酸を少しずつ、添加した(総添加量 0.5 g)。この三口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルで 160℃ に加熱し、攪拌しながら 2 時間反

応させた。反応終了後、溶液を氷冷し、クロロホルムを用いて抽出した後、抽出液を水洗し、硫酸ナトリウムで水分を完全除去した後、濾過した。得られた濾液を濃縮乾固して固形分を得、この固形分をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、薄赤色の結晶 12.1 g を得た。

#### 【0161】

得られた結晶の IR スペクトルチャートを図 16 に示す。

#### 【0162】

##### <アルキル化反応>

500 ml 耐圧瓶に、脱水素反応で得られた化合物 10.0 g、 $\alpha$ -クロロ-p-キシレン 17.7 g および N, N-ジメチルホルムアミド 300 ml を入れた。この耐圧瓶内の溶液を、シリコンオイルバスで 160℃ に加熱し、攪拌しながら 20 時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、エバポレーターで濃縮した後、濃縮液を氷冷し、水酸化ナトリウムを加え、濃縮液を中性にした。次いで、クロロホルムを用いて抽出した後、抽出液を水洗し、硫酸ナトリウムで水分を完全除去した後、濾過した。得られた濾液を濃縮乾固し固形分を得、この固形分をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、赤褐色の結晶 7.6 g を得た。

#### 【0163】

得られた結晶の IR スペクトルチャートを図 17 に示す。

#### 【0164】

##### <閉環反応>

500 ml 三ッ口フラスコに、アルキル化反応で得られた化合物 5.0 g、p-トルエンスルホン酸一水和物 8.3 g およびオルトジクロロベンゼン 200 ml を入れた。この三ッ口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで 160℃ に加熱し、攪拌しながら 20 時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、エバポレーターで濃縮した後、ガラスフィルターを用いて濾過し、固形物を得た。この固形物をメタノール、アセトン、石油エーテルを用いて、この順で洗浄し、真空乾燥させ、赤紫色の結晶 3.9 g を得た。

#### 【0165】

得られた結晶のNMRスペクトルチャートを図18に、IRスペクトルチャートを図19に示す。

#### 【0166】

また、アセトンに得られた結晶を15mg/Lの濃度になるように溶解して試料液を調製した。この試料液を、日立製作所製のF-4500型分光蛍光光度計に装填して、実施例1と同じ測定条件にて蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光スペクトルを図20に示す。

#### 【0167】

図20では、480～600nmに蛍光発光が見られ、この実施例で得られた結晶は、白色光を発することが確認された。

#### 【0168】

(実施例3) 白色発光化合物の合成

<脱水反応>

1L三口フラスコに、2-アミノアントラセン20.0g、前記式(13)で示されるヒドロキノン化合物(1,4-シクロヘキサジオン-2,5-カルボキシレイト)10.8g、酢酸250mlおよびエタノール250mlを入れた。この三口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで115℃に加熱し、攪拌しながら4時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、ガラスフィルターで濾過して固形物を得た。この固形物をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄し、真空乾燥させ、橙色の結晶17.3gを得た。

#### 【0169】

得られた結晶のNMRスペクトルチャートを図21に、IRスペクトルチャートを図22に示す。

#### 【0170】

<脱水素反応>

1L三口フラスコに、脱水反応で得られた化合物15.0gおよびオルトジクロロベンゼン500mlを入れ、この溶液を室温に保ち、攪拌しながら、30分かけて95%硫酸を少しずつ、添加した(総添加量0.3g)。この三口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで160℃に加熱し、攪拌しながら2時

間反応させた。反応終了後、溶液を氷冷し、クロロホルムを用いて抽出した後、抽出液を水洗し、硫酸ナトリウムで水分を完全除去した後、濾過した。得られた濾液を濃縮乾固して固形分を得、この固形分をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、赤色の結晶 11.6 g を得た。

#### 【0171】

得られた結晶の NMR スペクトルチャートを図 23 に、IR スペクトルチャートを図 24 に示す。

#### 【0172】

##### <アルキル化反応>

500 ml 耐圧瓶に、脱水素反応で得られた化合物 5.0 g、 $\alpha$ -クロロ-p-キシレン 7.3 g および N, N-ジメチルホルムアミド 300 ml を入れた。この耐圧瓶内の溶液を、シリコンオイルバスで 160℃ に加熱し、攪拌しながら 20 時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、エバポレーターで濃縮した後、濃縮液を氷冷し、水酸化ナトリウムを加え、濃縮液を中性にした。次いで、クロロホルムを用いて抽出した後、抽出液を水洗し、硫酸ナトリウムで水分を完全除去した後、濾過した。得られた濾液を濃縮乾固し固形分を得、この固形分をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、赤褐色の結晶 2.8 g を得た。

#### 【0173】

得られた結晶の IR スペクトルチャートを図 25 に示す。

#### 【0174】

##### <閉環反応>

500 ml 三ッロフラスコに、アルキル化反応で得られた化合物 2.5 g、p-トルエンスルホン酸一水和物 3.6 g および オルトジクロロベンゼン 200 ml を入れた。この三ッロフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで 160℃ に加熱し、攪拌しながら 20 時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、エバポレーターで濃縮した後、ガラスフィルターを用いて濾過し、固形物を得た。この固形物をメタノール、アセトン、石油エーテルを用いて、この順で洗浄し、真空乾燥させ、紫黒色の結晶 2.0 g を得た。



## 【0175】

得られた結晶のNMRスペクトルチャートを図26に、IRスペクトルチャートを図27に示す。

## 【0176】

また、キシレンに得られた結晶を15mg/Lの濃度になるように溶解して試料液を調製した。この試料液を、日立製作所製のF-4500型分光蛍光光度計に装填して、実施例1と同じ測定条件にて蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光スペクトルを図28に示す。

## 【0177】

図28では、430~600nmに蛍光発光が見られ、この実施例で得られた結晶は、白色光を発することが確認された。

## 【0178】

(実施例4) 白色発光化合物の合成

<脱水反応>

1L三口フラスコに、3-アミノ-4-メトキシビフェニル25.0g、前記式(13)で示されるヒドロキノン化合物(1,4-シクロヘキサジオン-2,5-カルボキシレイト)13.0g、酢酸250mlおよびエタノール250mlを入れた。この三口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで115℃に加熱し、攪拌しながら4時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、ガラスフィルターで濾過して固形物を得た。この固形物をメタノール、酢酸エチル、石油エーテルを用いて、この順で洗浄し、真空乾燥させ、赤桃色の結晶23.7gを得た。

## 【0179】

得られた結晶のNMRスペクトルチャートを図29に、IRスペクトルチャートを図30に示す。

## 【0180】

<脱水素反応>

1L三口フラスコに、脱水反応で得られた化合物10.0gおよびオルトジクロロベンゼン500mlを入れ、この溶液を室温に保ち、攪拌しながら、30

分かけて 95% 硫酸を少しずつ、添加した（総添加量 0.3 g）。この三口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで 160℃ に加熱し、攪拌しながら 2 時間反応させた。反応終了後、溶液を氷冷し、クロロホルムを用いて抽出した後、抽出液を水洗し、硫酸ナトリウムで水分を完全除去した後、濾過した。得られた濾液を濃縮乾固して固形分を得、この固形分をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、濃赤色の結晶 8.5 g を得た。

#### 【0181】

得られた結晶の NMR スペクトルチャートを図 31 に、IR スペクトルチャートを図 32 に示す。

#### 【0182】

##### <アルキル化反応>

500 ml 耐圧瓶に、脱水素反応で得られた化合物 8.0 g、 $\alpha$ -クロロ-p-キシレン 11.5 g および N, N-ジメチルホルムアミド 300 ml を入れた。この耐圧瓶内の溶液を、シリコンオイルバスで 160℃ に加熱し、攪拌しながら 20 時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、エバポレーターで濃縮した後、濃縮液を氷冷し、水酸化ナトリウムを加え、濃縮液を中性にした。次いで、クロロホルムを用いて抽出した後、抽出液を水洗し、硫酸ナトリウムで水分を完全除去した後、濾過した。得られた濾液を濃縮乾固し固形分を得、この固形分をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、紫褐色の結晶 6.9 g を得た。

#### 【0183】

得られた結晶の IR スペクトルチャートを図 33 に示す。

#### 【0184】

##### <閉環反応>

500 ml 三口フラスコに、アルキル化反応で得られた化合物 5.0 g、p-トルエンスルホン酸一水和物 9.3 g およびオルトジクロロベンゼン 200 ml を入れた。この三口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで 160℃ に加熱し、攪拌しながら 20 時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、エバポレーターで濃縮した後、ガラスフィルターを用いて濾過し、固形物を得た。この固

形物をメタノール、アセトン、石油エーテルを用いて、この順で洗浄し、真空乾燥させ、紫黒色の結晶 2.0 g を得た。

#### 【0185】

得られた結晶の NMR スペクトルチャートを図 34 に、IR スペクトルチャートを図 35 に示す。

#### 【0186】

また、キシレンに得られた結晶を 15 mg/L の濃度になるように溶解して試料液を調製した。この試料液を、日立製作所製の F-4500 型分光蛍光光度計に装填して、実施例 1 と同じ測定条件にて蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光スペクトルを図 36 に示す。

#### 【0187】

図 36 では、430~550 nm に蛍光発光が見られ、この実施例で得られた結晶は、白色光を発することが確認された。

#### 【0188】

(実施例 5) 白色発光化合物の合成

<脱水反応>

1 L三口フラスコに、2-tert-ブチルアニリン 25.0 g、前記式 (13) で示されるヒドロキノン化合物 (1, 4-シクロヘキサジオン-2, 5-カルボキシレイト) 15.5 g、酢酸 250 ml およびエタノール 250 ml を入れた。この三口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで 115℃ に加熱し、攪拌しながら 4 時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、ガラスフィルターで濾過して固形物を得た。この固形物をメタノール、酢酸エチル、石油エーテルを用いて、この順で洗浄し、真空乾燥させ、橙色の結晶 28.0 g を得た。

#### 【0189】

得られた結晶の NMR スペクトルチャートを図 37 に、IR スペクトルチャートを図 38 に示す。

#### 【0190】

<脱水素反応>

1 L三口フラスコに、脱水反応で得られた化合物 20.0 g およびオルトジ

クロロベンゼン 500 ml を入れ、この溶液を室温に保ち、攪拌しながら、30 分かけて 95% 硫酸を少しずつ、添加した（総添加量 0.4 g）。この三ッコフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで 160℃ に加熱し、攪拌しながら 2 時間反応させた。反応終了後、溶液を氷冷し、クロロホルムを用いて抽出した後、抽出液を水洗し、硫酸ナトリウムで水分を完全除去した後、濾過した。得られた濾液を濃縮乾固して固形分を得、この固形分をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、濃赤色の結晶 12.6 g を得た。

#### 【0191】

得られた結晶の NMR スペクトルチャートを図 39 に、IR スペクトルチャートを図 40 に示す。

#### 【0192】

##### <アルキル化反応>

500 ml 耐圧瓶に、脱水素反応で得られた化合物 5.0 g、 $\alpha$ -クロロ-p-キシレン 8.6 g および N, N-ジメチルホルムアミド 300 ml を入れた。この耐圧瓶内の溶液を、シリコンオイルバスで 160℃ に加熱し、攪拌しながら 20 時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、エバポレーターで濃縮した後、濃縮液を氷冷し、水酸化ナトリウムを加え、濃縮液を中性にした。次いで、クロロホルムを用いて抽出した後、抽出液を水洗し、硫酸ナトリウムで水分を完全除去した後、濾過した。得られた濾液を濃縮乾固し固形分を得、この固形分をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、褐色の結晶 2.4 g を得た。

#### 【0193】

得られた結晶の IR スペクトルチャートを図 41 に示す。

#### 【0194】

##### <閉環反応>

500 ml 三ッコフラスコに、アルキル化反応で得られた化合物 2.0 g、p-トルエンスルホン酸一水和物 3.3 g および オルトジクロロベンゼン 200 ml を入れた。この三ッコフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで 160℃ に加熱し、攪拌しながら 20 時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、エバポレ

ーターで濃縮した後、ガラスフィルターを用いて濾過し、固形物を得た。この固形物をメタノール、アセトン、石油エーテルを用いて、この順で洗浄し、真空乾燥させ、紫黒色の結晶 1.8 g を得た。

#### 【0195】

得られた結晶の NMR スペクトルチャートを図 42 に、IR スペクトルチャートを図 43 に示す。

#### 【0196】

また、キシレンに得られた結晶を 15 mg/L の濃度になるように溶解して試料液を調製した。この試料液を、日立製作所製の F-4500 型分光蛍光光度計に装填して、実施例 1 と同じ測定条件にて蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光スペクトルを図 44 に示す。

#### 【0197】

図 44 では、400～600 nm に蛍光発光が見られ、この実施例で得られた結晶は、白色光を発することが確認された。

#### 【0198】

#### 【発明の効果】

この発明により、白色発光可能な白色発光化合物、その製造方法及び白色発光可能な白色発光素子を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

図 1 は、この発明に係る一例としての白色発光素子を示す説明図である。

##### 【図 2】

図 2 は、この発明に係る他の例としての白色発光素子を示す説明図である。

##### 【図 3】

図 3 は、この発明に係るその他の例としての白色発光素子を示す説明図である。

。

##### 【図 4】

図 4 は、この発明に係る更に他の例としての白色発光素子を示す説明図である。

。

**【図 5】**

図 5 は、実施例 1 の脱水反応で得られた結晶の NMR スペクトルチャート図である。

**【図 6】**

図 6 は、実施例 1 の脱水反応で得られた結晶の IR スペクトルチャート図である。

**【図 7】**

図 7 は、実施例 1 の脱水素反応で得られた結晶の NMR スペクトルチャート図である。

**【図 8】**

図 8 は、実施例 1 の脱水素反応で得られた結晶の IR スペクトルチャート図である。

**【図 9】**

図 9 は、実施例 1 のアルキル化反応で得られた結晶の IR スペクトルチャート図である。

**【図 10】**

図 10 は、実施例 1 の閉環反応で得られた結晶の NMR スペクトルチャート図である。

**【図 11】**

図 11 は、実施例 1 の閉環反応で得られた結晶の IR スペクトルチャート図である。

**【図 12】**

図 12 は、実施例 1 の閉環反応で得られた結晶の蛍光スペクトルチャート図である。

**【図 13】**

図 13 は、実施例 1 の閉環反応で得られた結晶の蛍光スペクトルチャート図である。

**【図 14】**

図 14 は、実施例 2 の脱水反応で得られた結晶の NMR スペクトルチャート図

である。

【図 15】

図 15 は、実施例 2 の脱水反応で得られた結晶の IR スペクトルチャート図である。

【図 16】

図 16 は、実施例 2 の脱水素反応で得られた結晶の IR スペクトルチャート図である。

【図 17】

図 17 は、実施例 2 のアルキル化反応で得られた結晶の IR スペクトルチャート図である。

【図 18】

図 18 は、実施例 2 の閉環反応で得られた結晶の NMR スペクトルチャート図である。

【図 19】

図 19 は、実施例 2 の閉環反応で得られた結晶の IR スペクトルチャート図である。

【図 20】

図 20 は、実施例 2 の閉環反応で得られた結晶の蛍光スペクトルチャート図である。

【図 21】

図 21 は、実施例 3 の脱水反応で得られた結晶の NMR スペクトルチャート図である。

【図 22】

図 22 は、実施例 3 の脱水反応で得られた結晶の IR スペクトルチャート図である。

【図 23】

図 23 は、実施例 3 の脱水素反応で得られた結晶の NMR スペクトルチャート図である。

【図 24】

図 24 は、実施例 3 の脱水素反応で得られた結晶の IR スペクトルチャート図である。

【図 25】

図 25 は、実施例 3 のアルキル化反応で得られた結晶の IR スペクトルチャート図である。

【図 26】

図 26 は、実施例 3 の閉環反応で得られた結晶の NMR スペクトルチャート図である。

【図 27】

図 27 は、実施例 3 の閉環反応で得られた結晶の IR スペクトルチャート図である。

【図 28】

図 28 は、実施例 3 の閉環反応で得られた結晶の蛍光スペクトルチャート図である。

【図 29】

図 29 は、実施例 4 の脱水反応で得られた結晶の NMR スペクトルチャート図である。

【図 30】

図 30 は、実施例 4 の脱水反応で得られた結晶の IR スペクトルチャート図である。

【図 31】

図 31 は、実施例 4 の脱水素反応で得られた結晶の NMR スペクトルチャート図である。

【図 32】

図 32 は、実施例 4 の脱水素反応で得られた結晶の IR スペクトルチャート図である。

【図 33】

図 33 は、実施例 4 のアルキル化反応で得られた結晶の IR スペクトルチャート図である。



**【図 3 4】**

図 3 4 は、実施例 4 の閉環反応で得られた結晶の NMR スペクトルチャート図である。

**【図 3 5】**

図 3 5 は、実施例 4 の閉環反応で得られた結晶の IR スペクトルチャート図である。

**【図 3 6】**

図 3 6 は、実施例 4 の閉環反応で得られた結晶の蛍光スペクトルチャート図である。

**【図 3 7】**

図 3 7 は、実施例 5 の脱水反応で得られた結晶の NMR スペクトルチャート図である。

**【図 3 8】**

図 3 8 は、実施例 5 の脱水反応で得られた結晶の IR スペクトルチャート図である。

**【図 3 9】**

図 3 9 は、実施例 5 の脱水素反応で得られた結晶の NMR スペクトルチャート図である。

**【図 4 0】**

図 4 0 は、実施例 5 の脱水素反応で得られた結晶の IR スペクトルチャート図である。

**【図 4 1】**

図 4 1 は、実施例 5 のアルキル化反応で得られた結晶の IR スペクトルチャート図である。

**【図 4 2】**

図 4 2 は、実施例 5 の閉環反応で得られた結晶の NMR スペクトルチャート図である。

**【図 4 3】**

図 4 3 は、実施例 5 の閉環反応で得られた結晶の IR スペクトルチャート図で

ある。

【図 4 4】

図 4 4 は、実施例 5 の閉環反応で得られた結晶の蛍光スペクトルチャート図である。

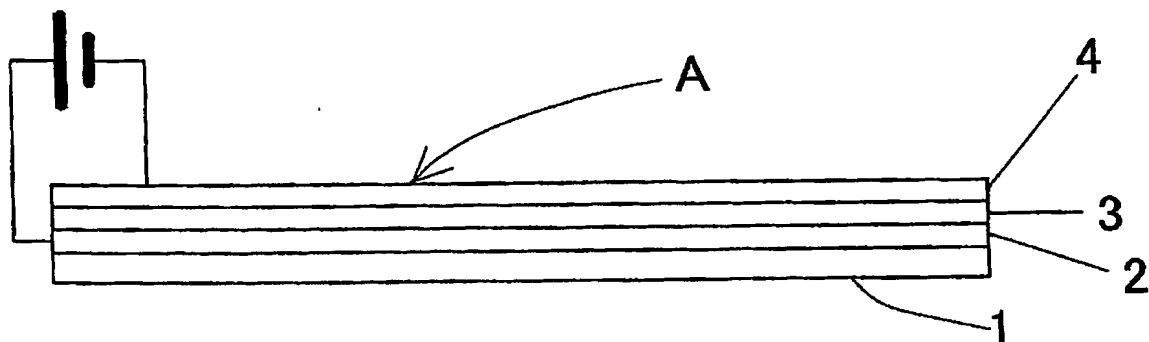
【符号の説明】

A, B, C . . . 白色発光素子、1 . . . 基板、2 . . . 透明電極、3 . . . 発光層、4 . . . 電極層。

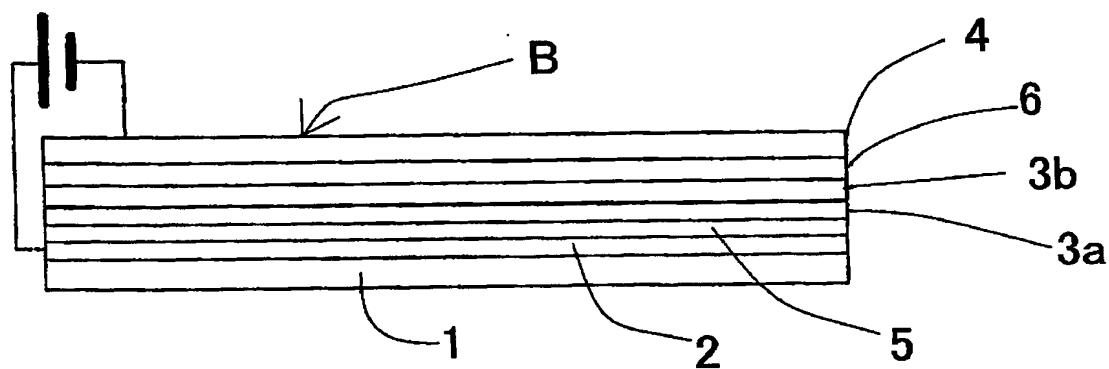
【書類名】

図面

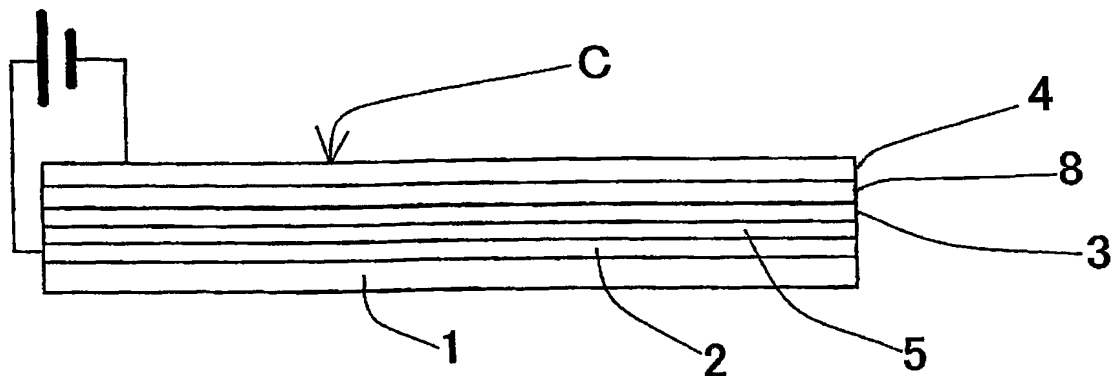
【図 1】



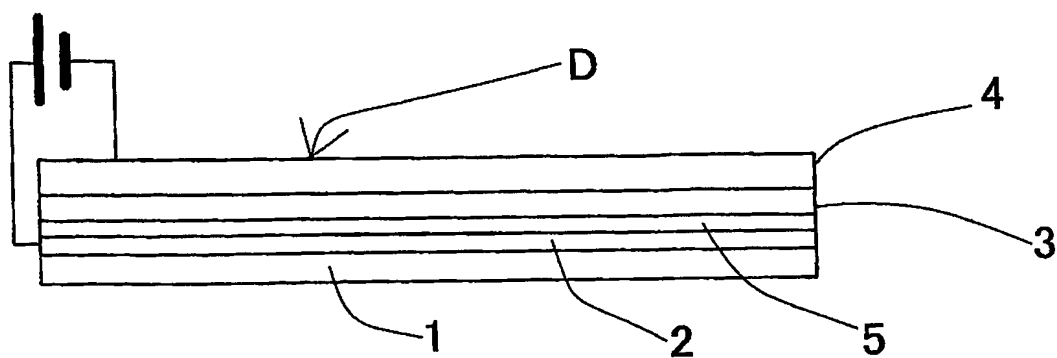
【図 2】



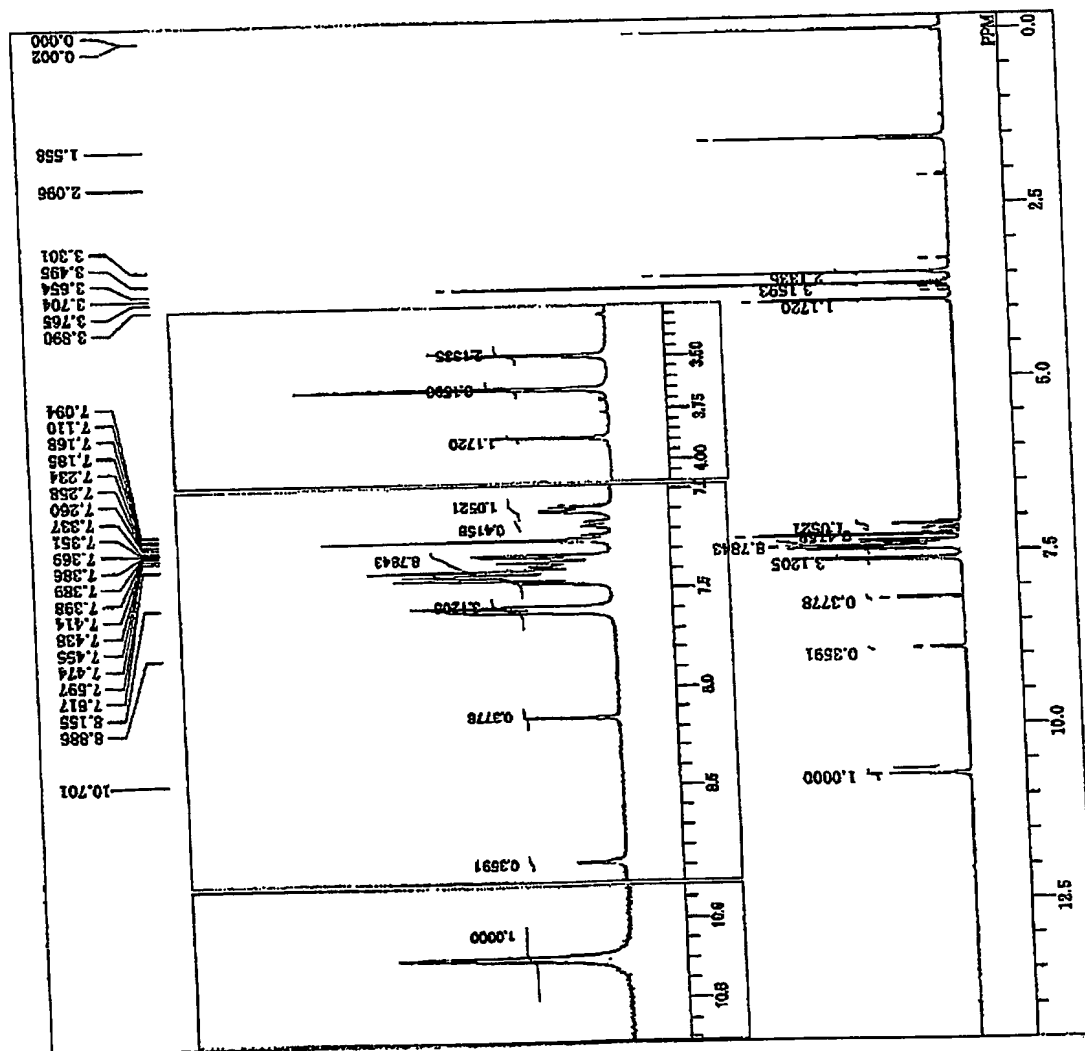
【図 3】



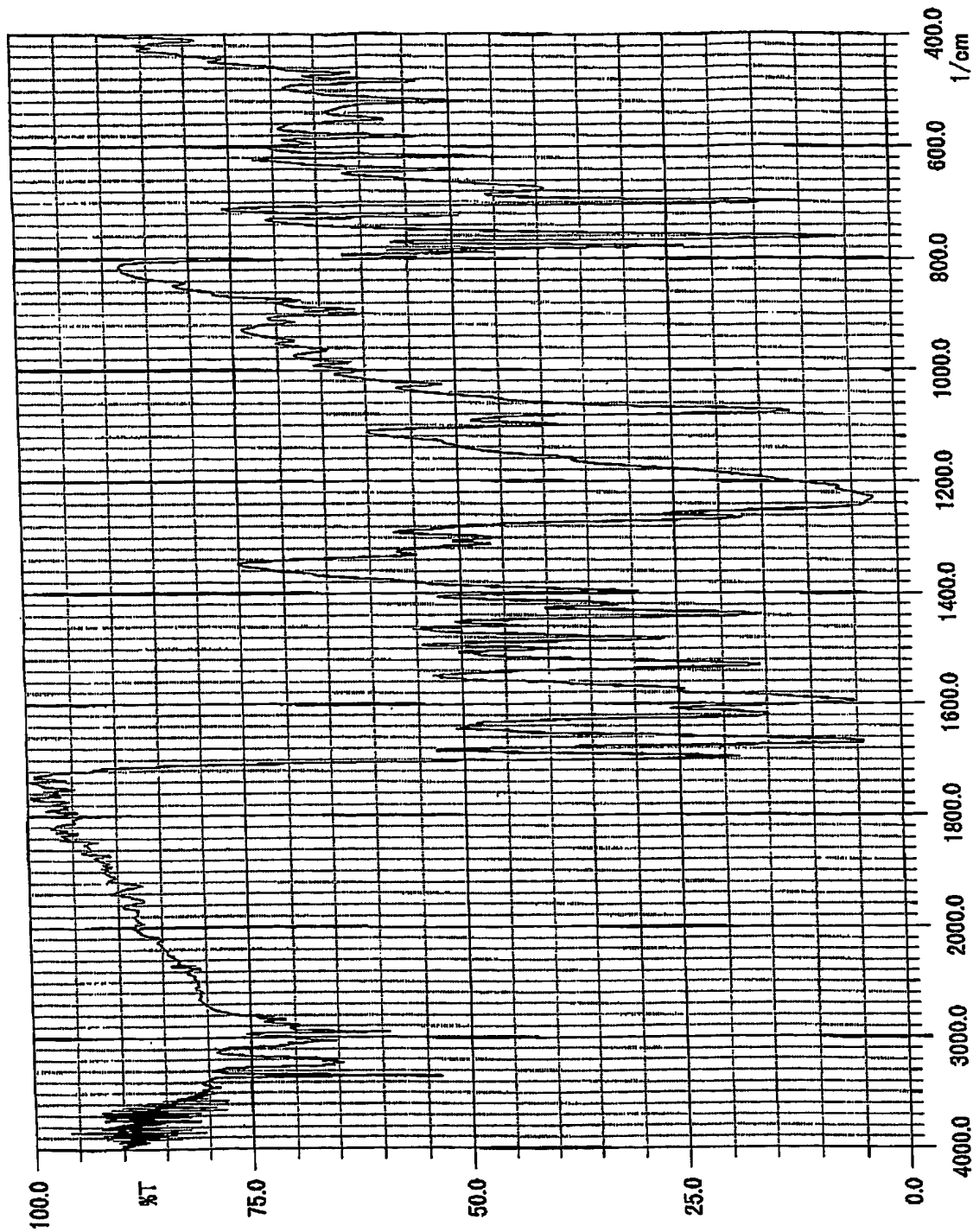
【図 4】



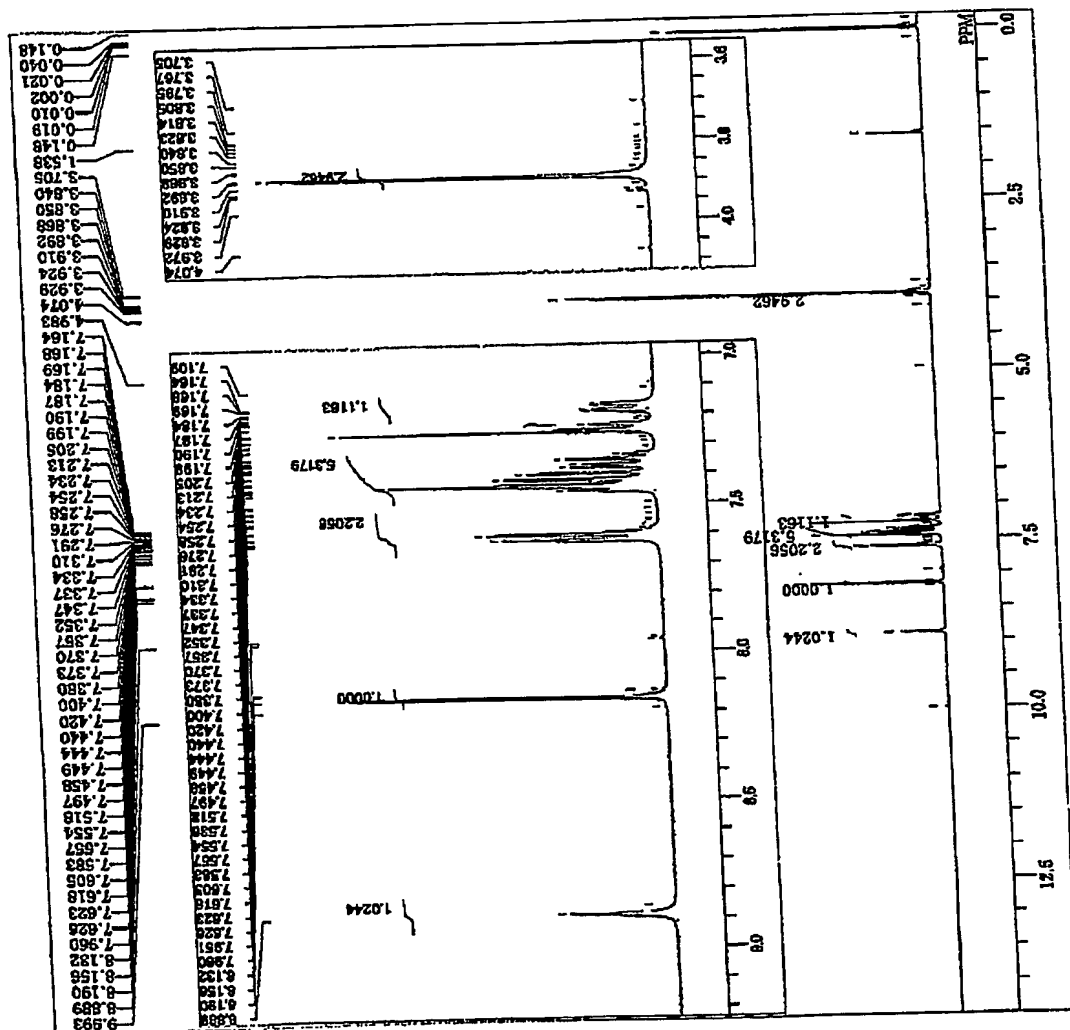
【図 5】



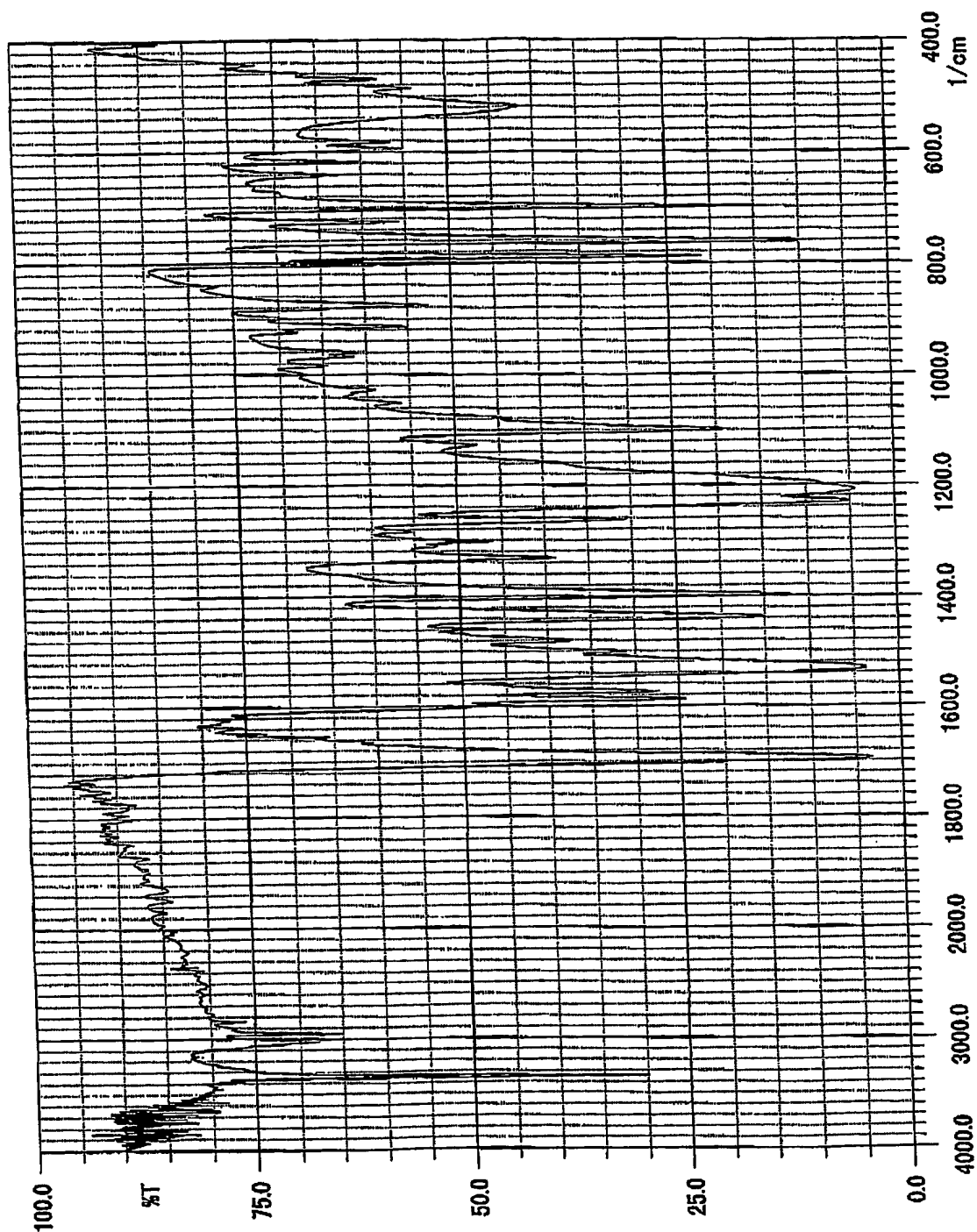
【図6】



【図 7】

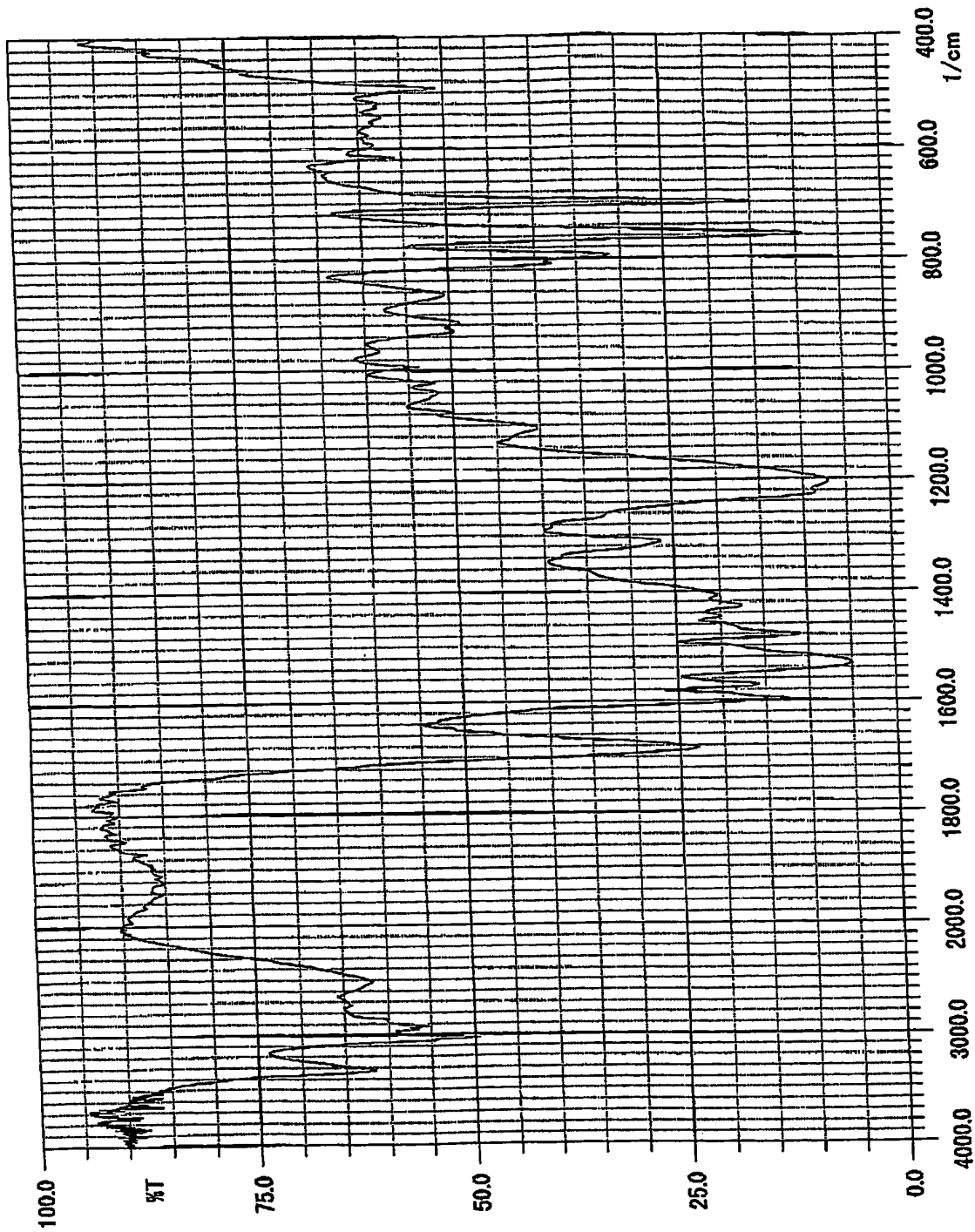


【図 8】

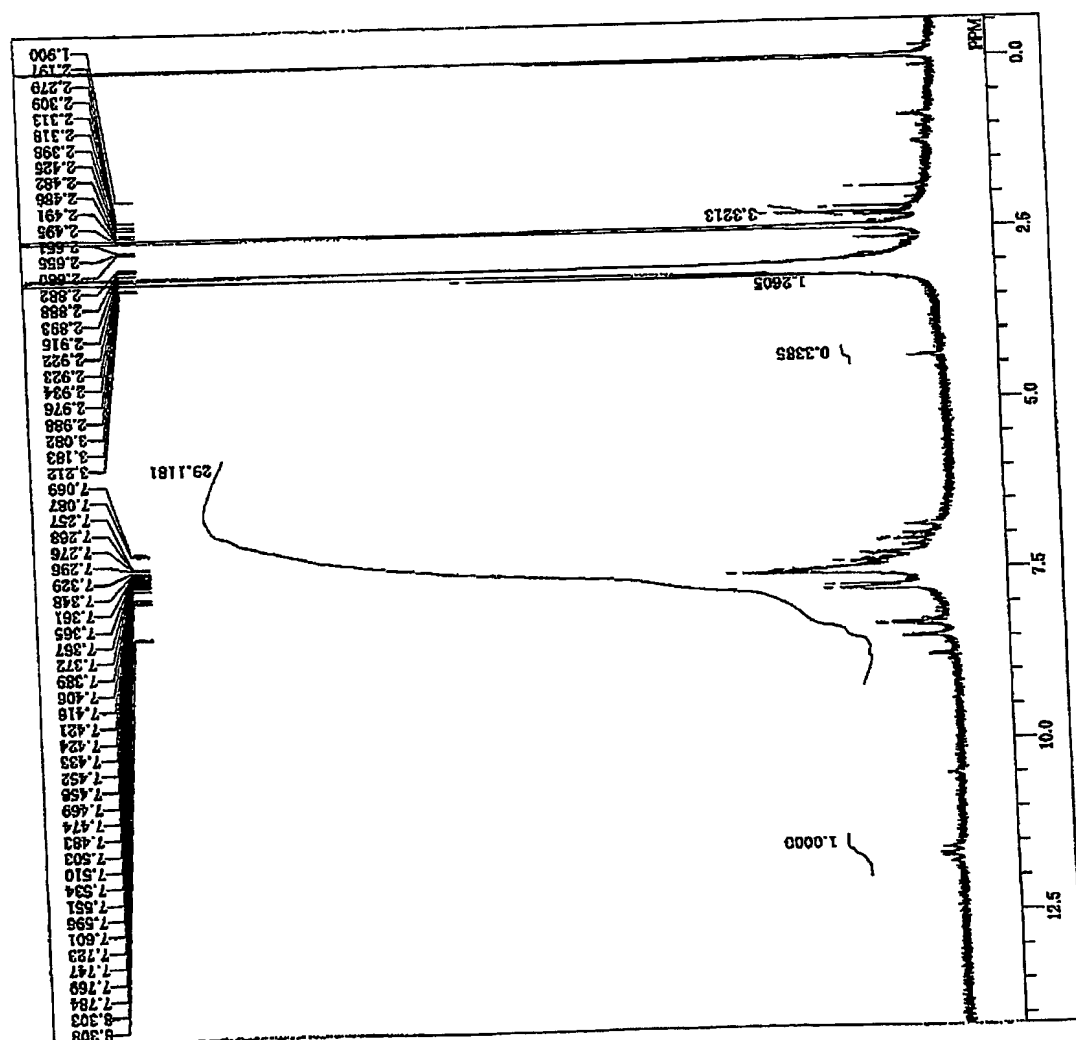




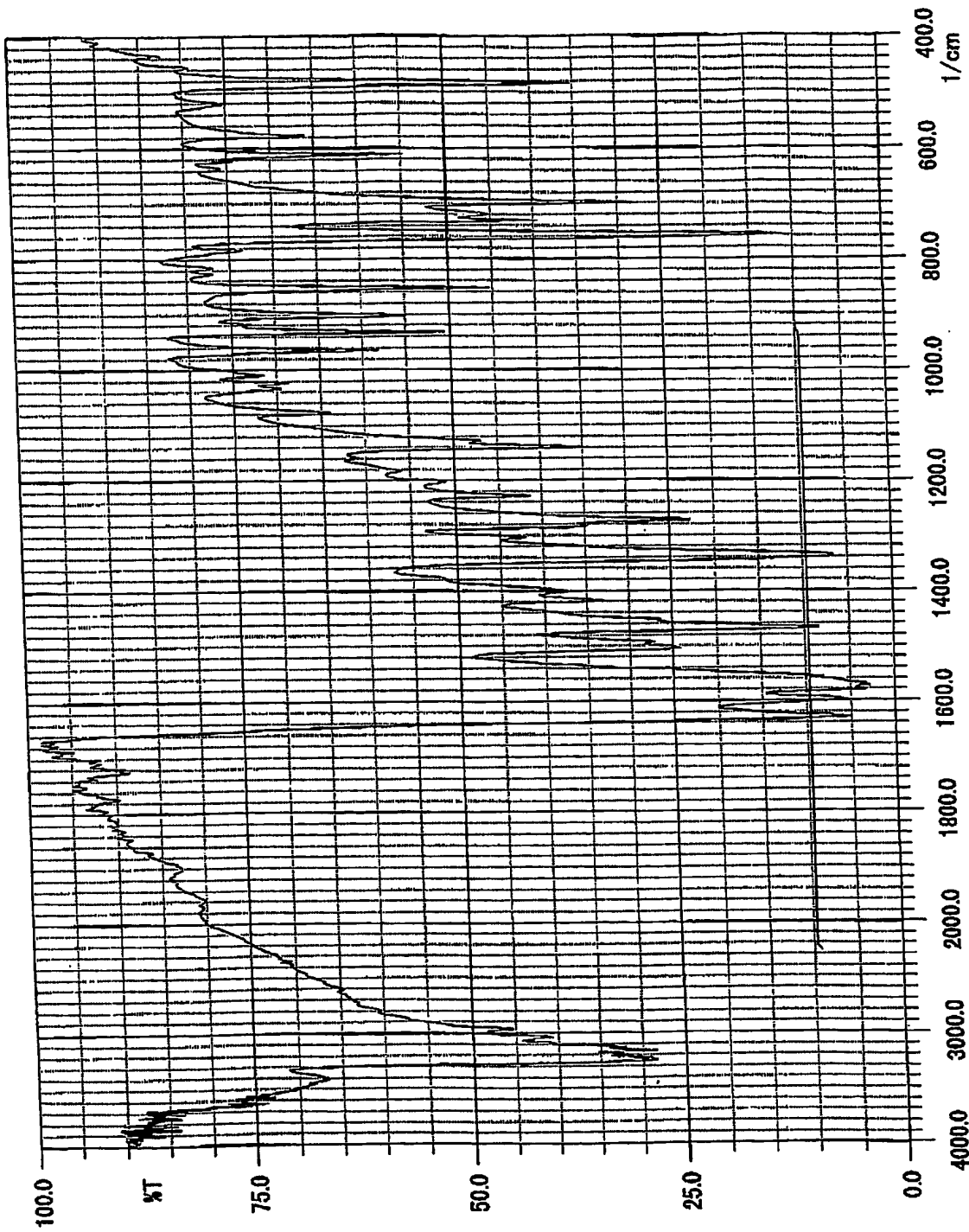
【図 9】



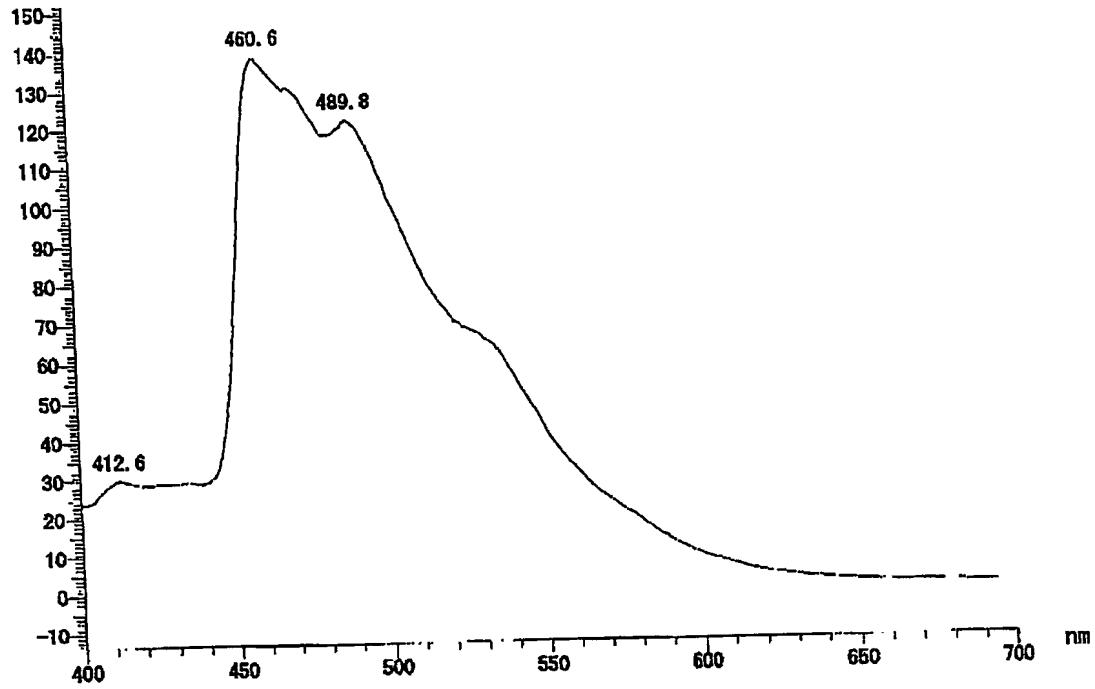
【図 10】



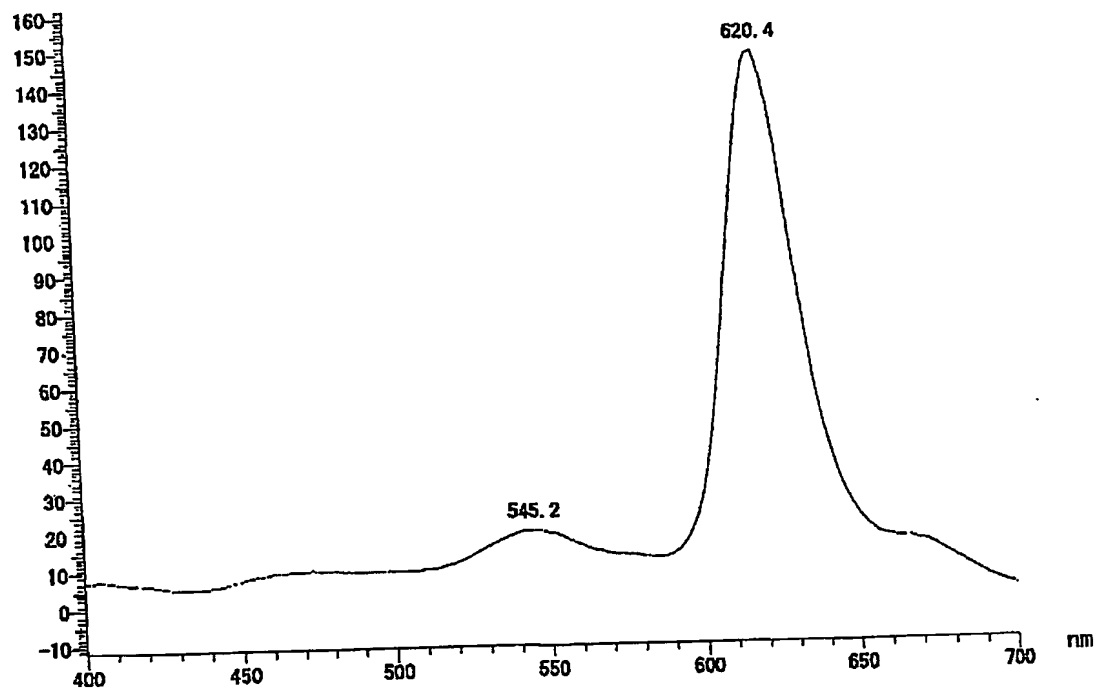
【図 11】



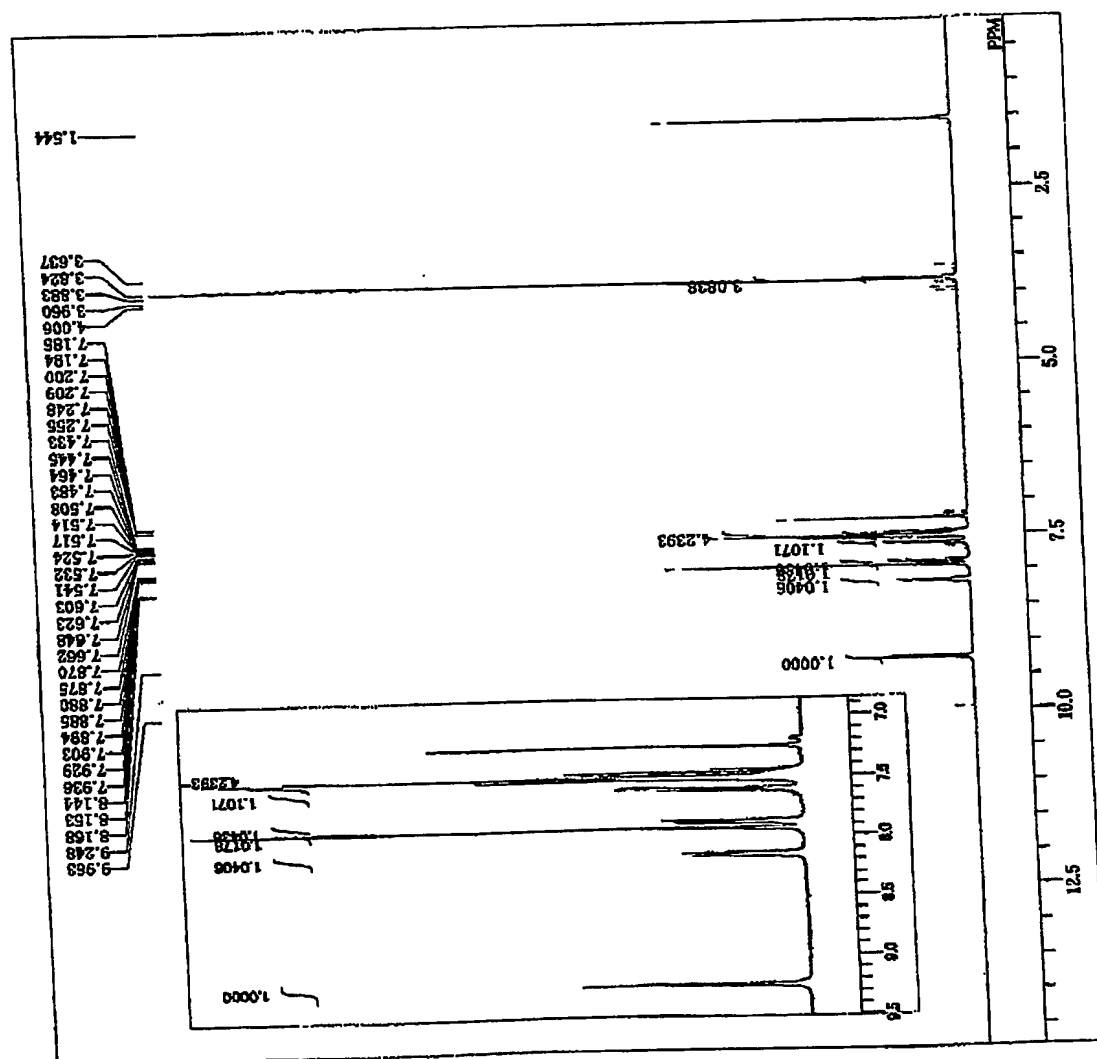
【図 12】



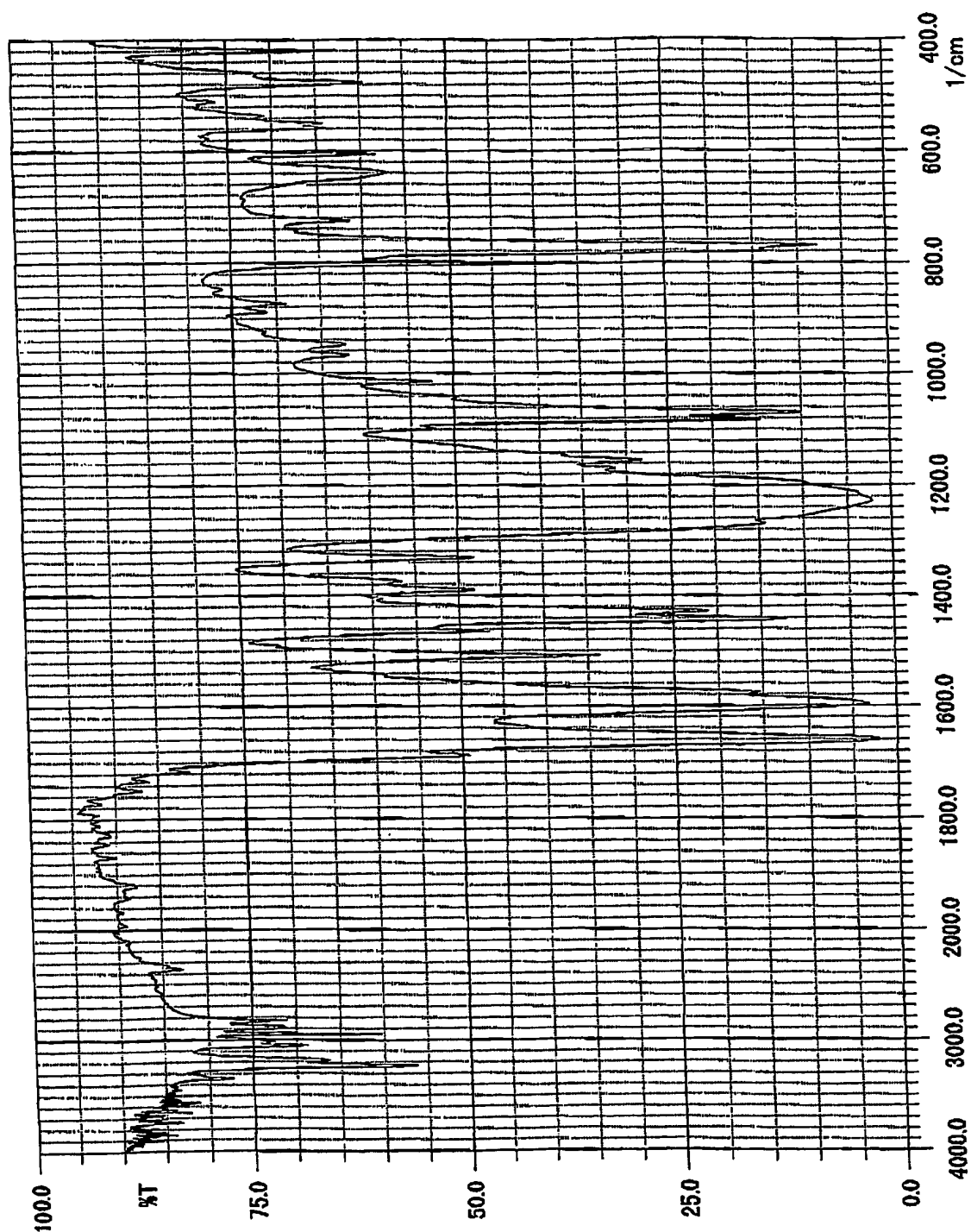
【図 13】



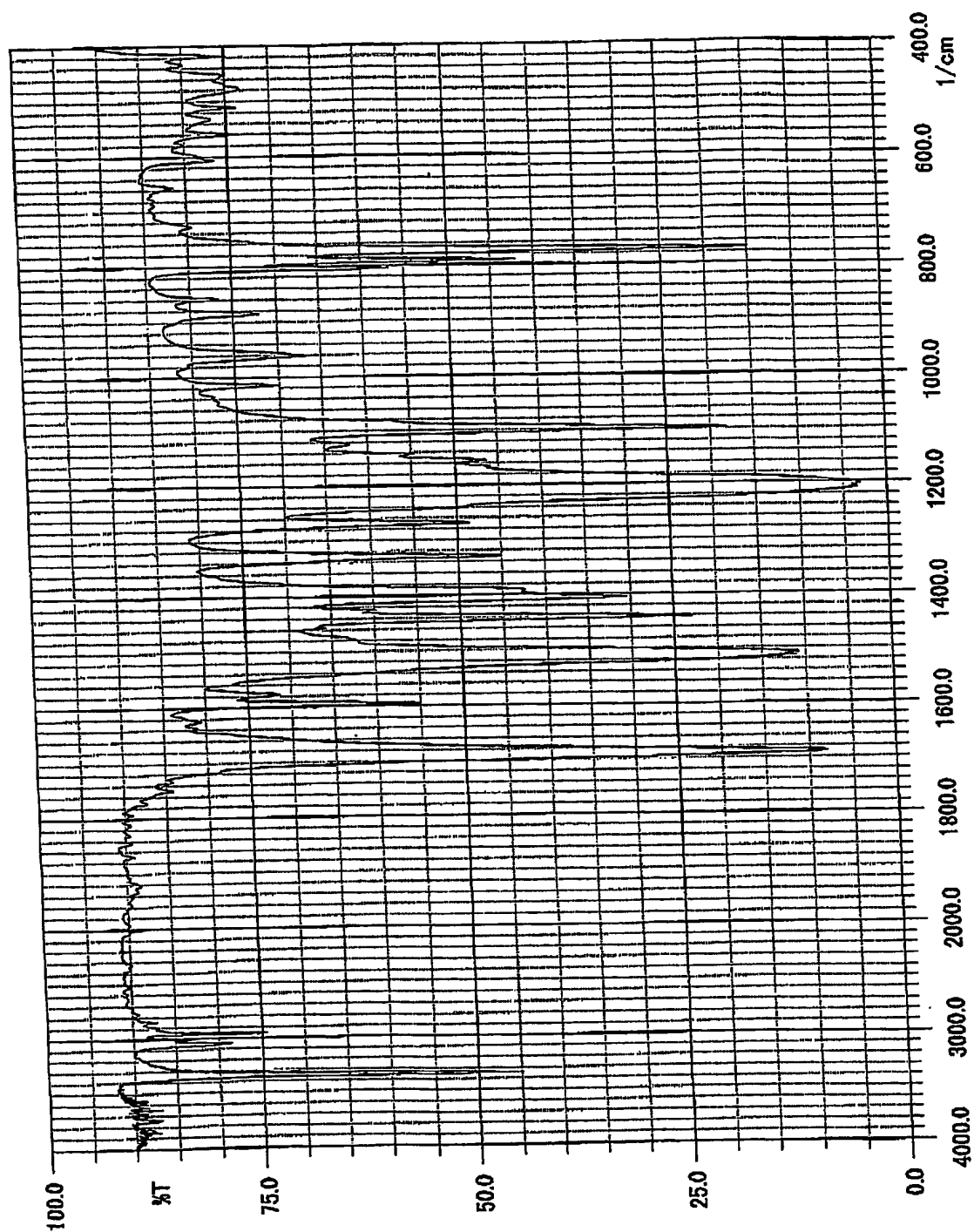
【図 14】



【図 15】

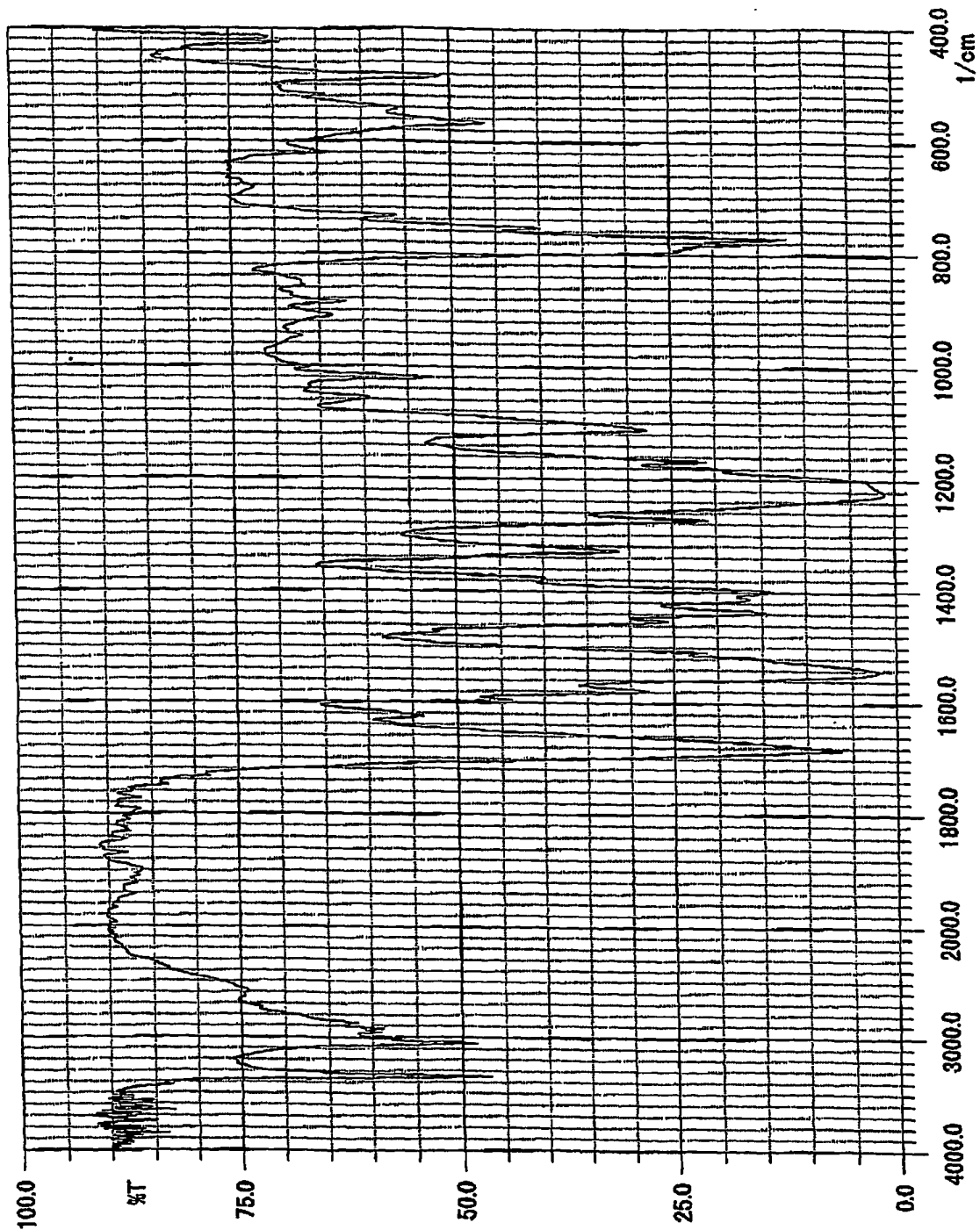


【図 16】

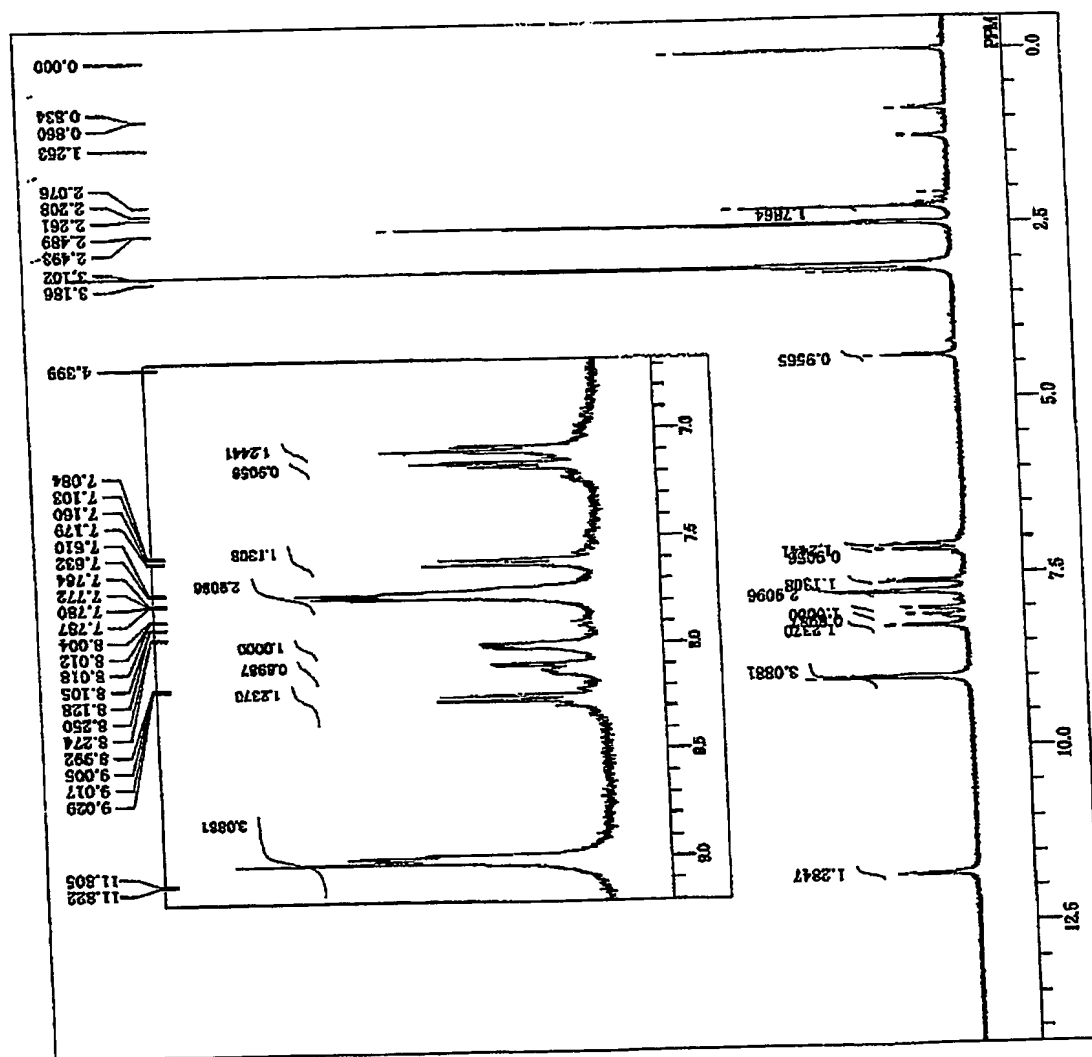




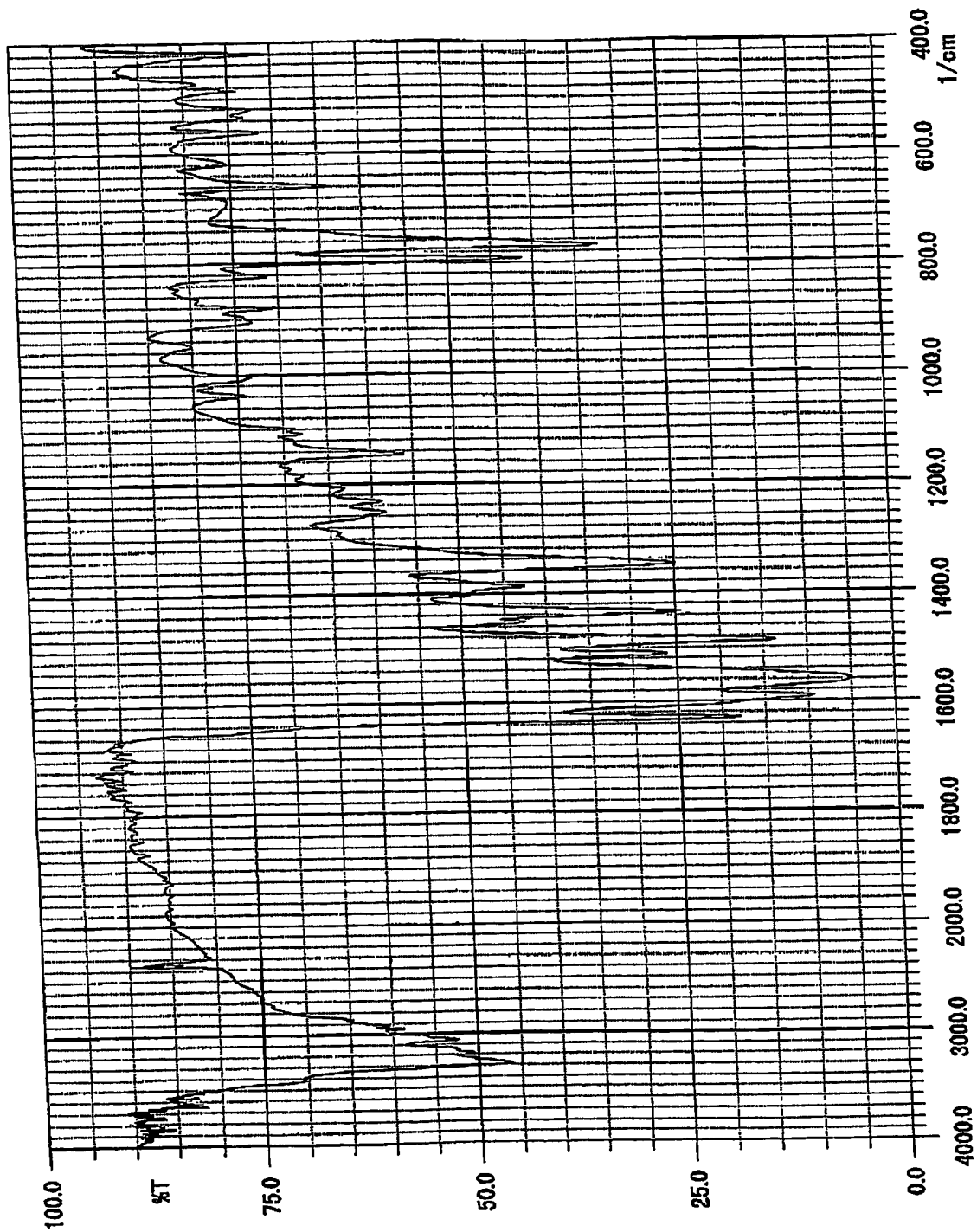
【図 17】



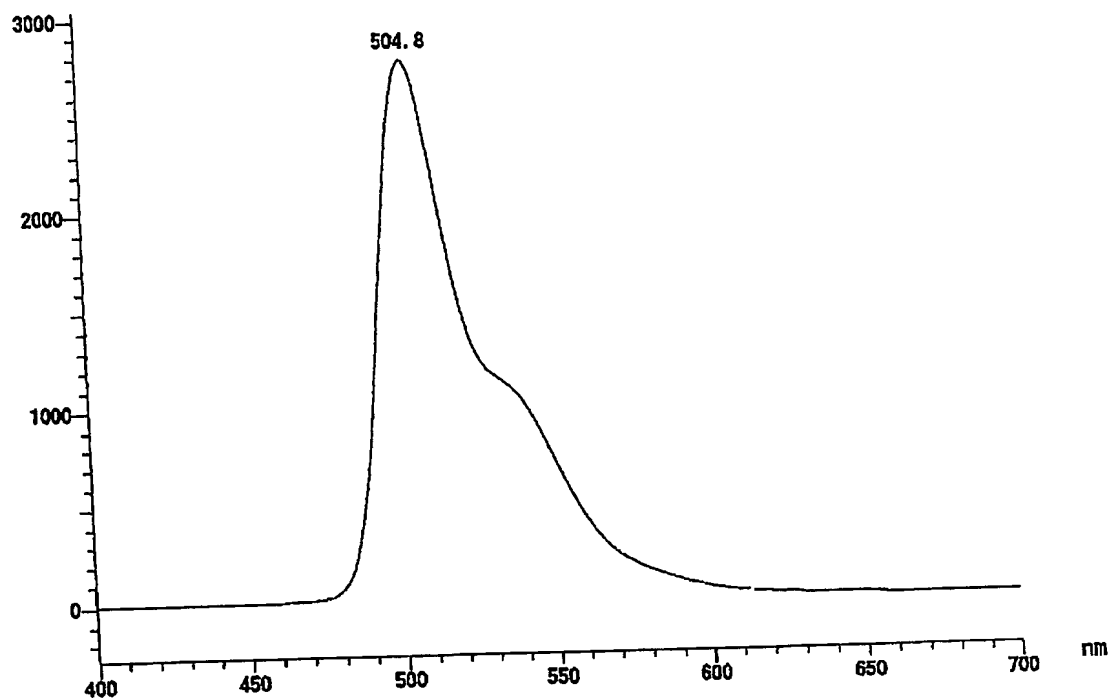
【図 18】



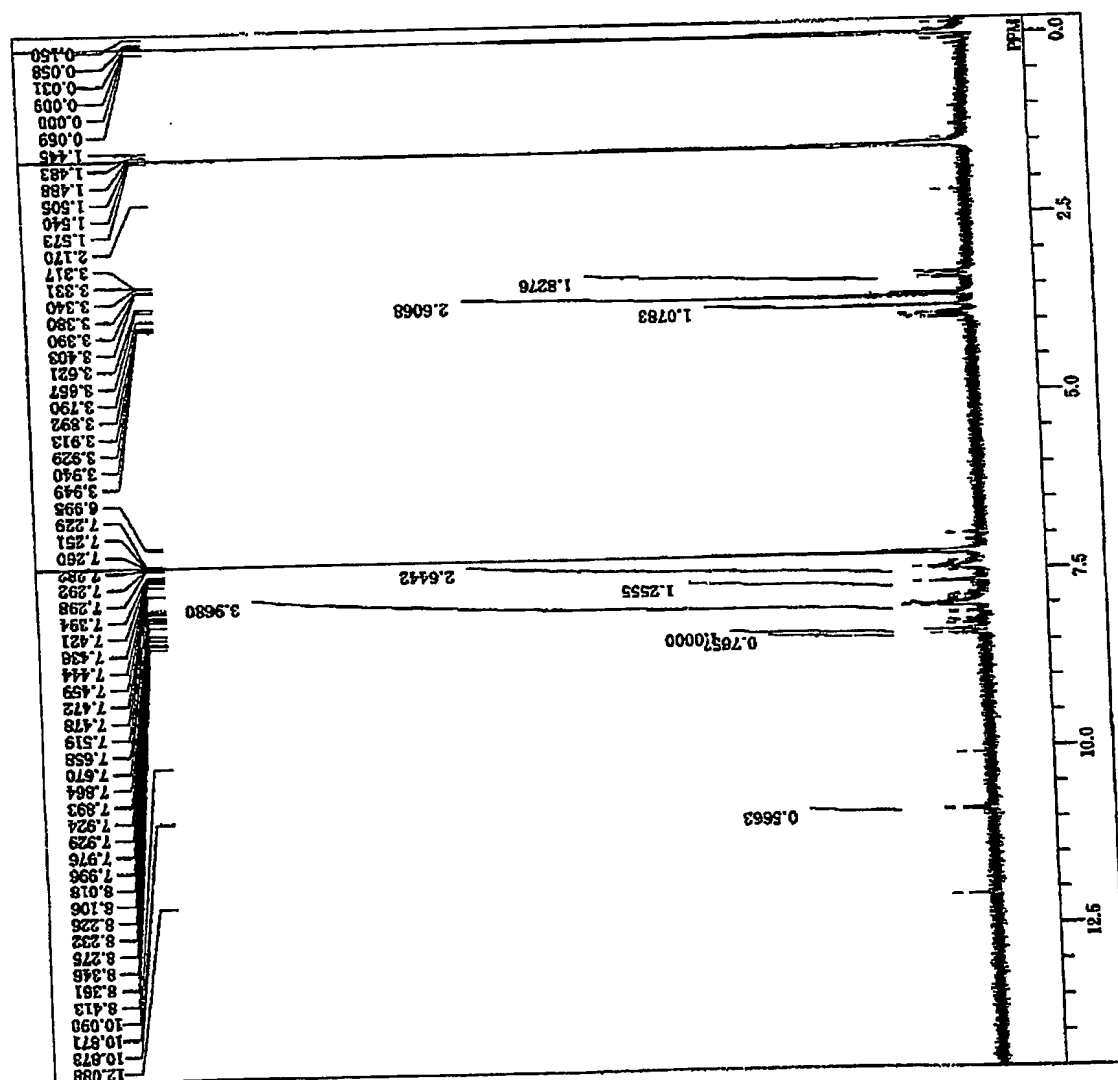
【図 19】



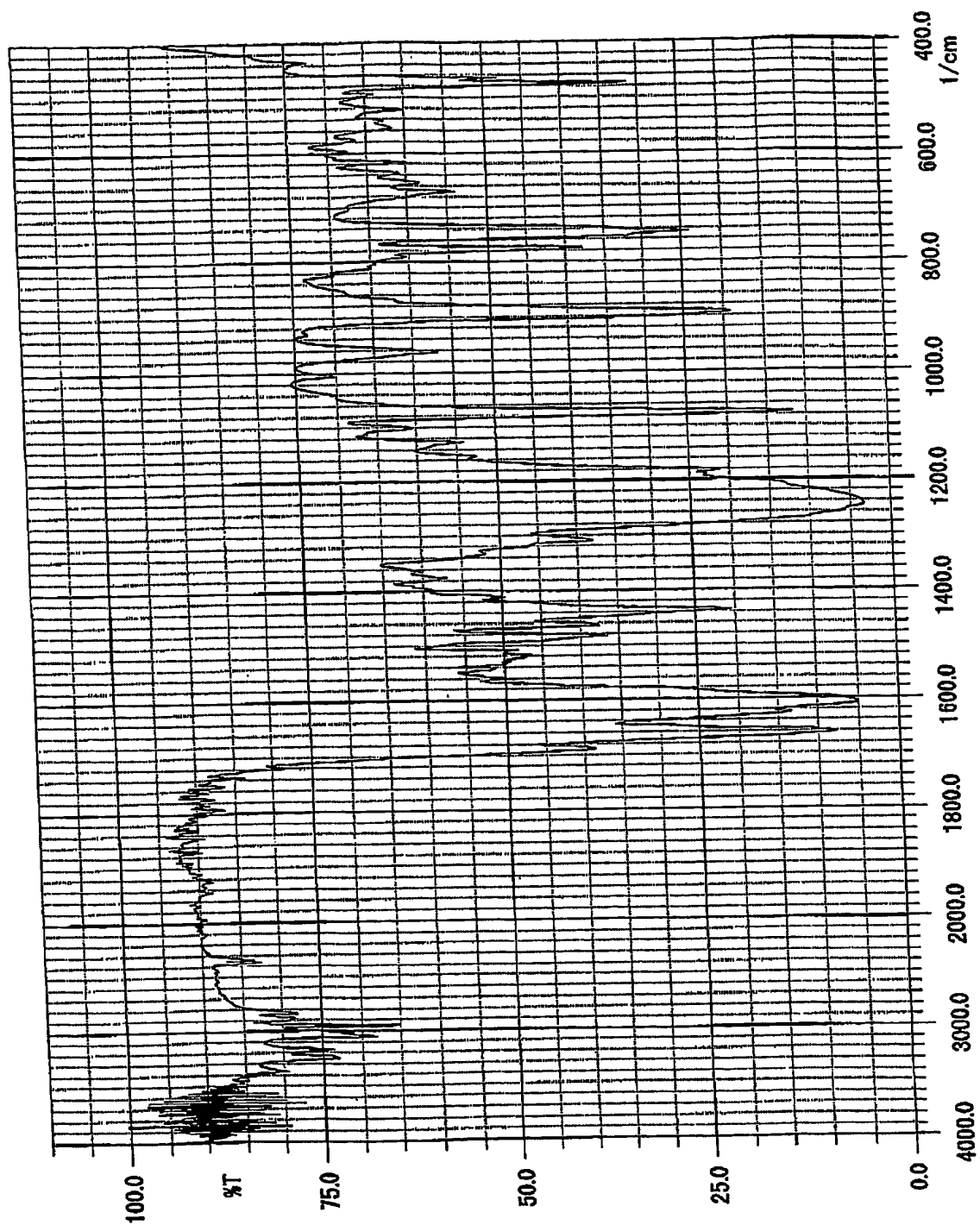
【図 20】



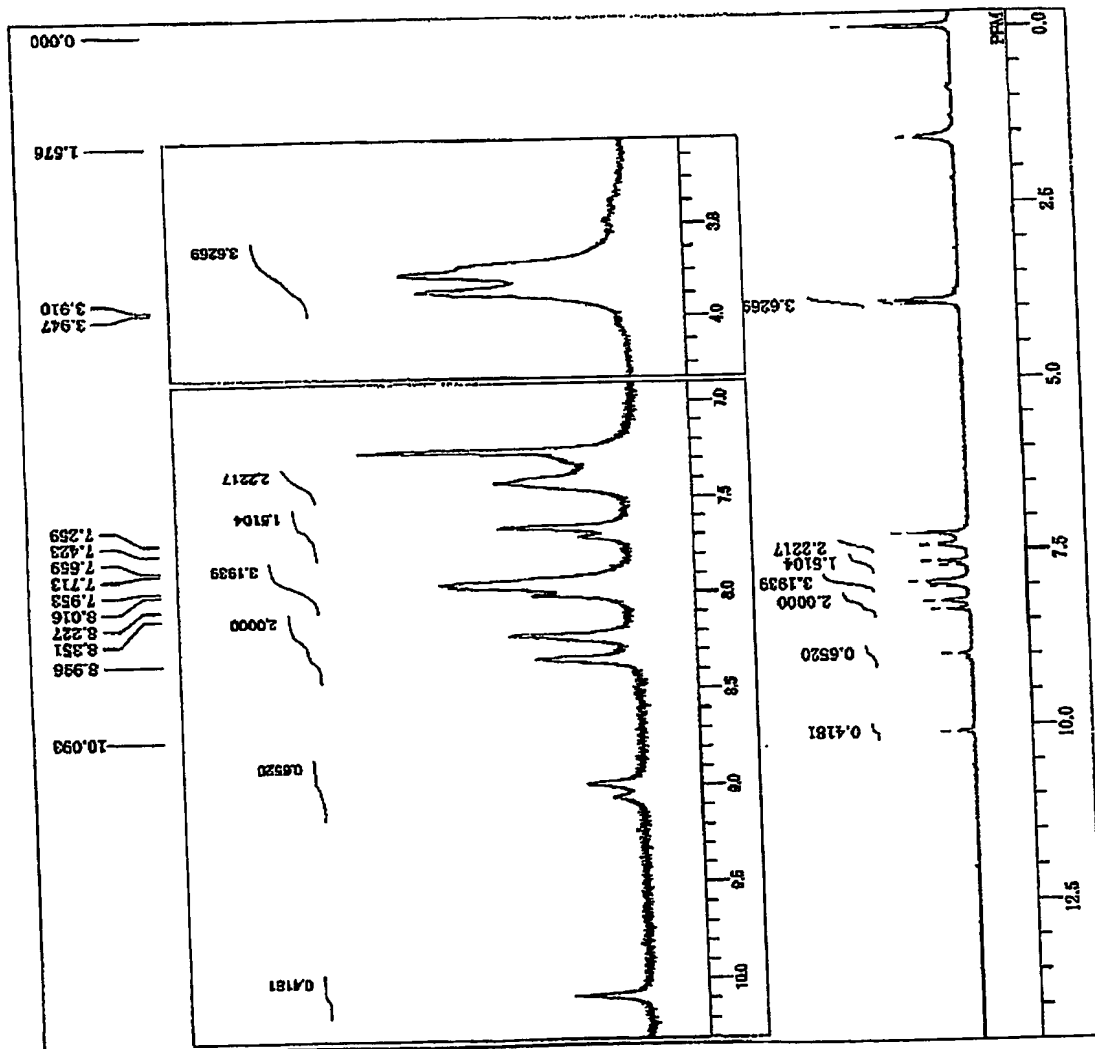
【図 21】



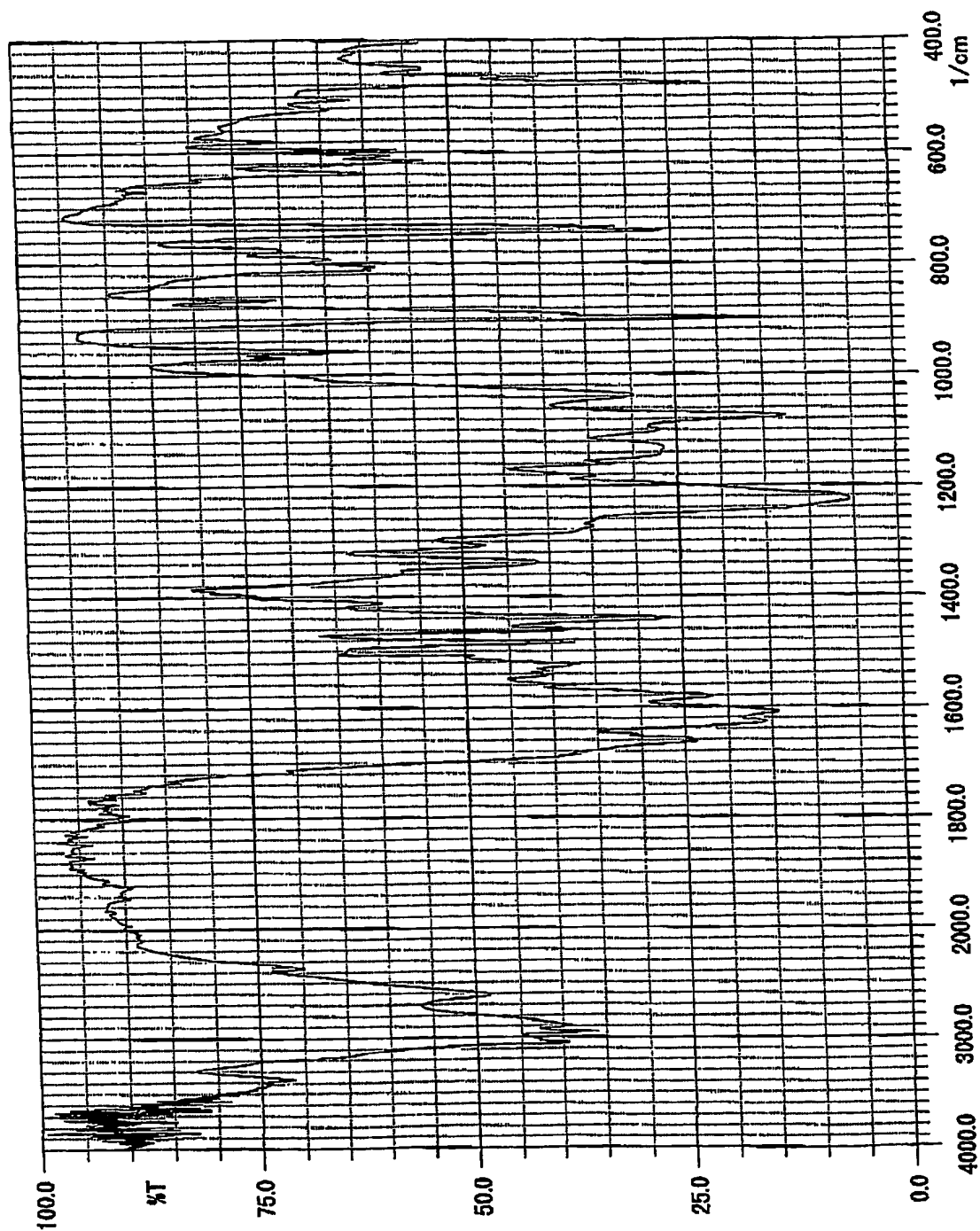
【図 22】



【図 23】

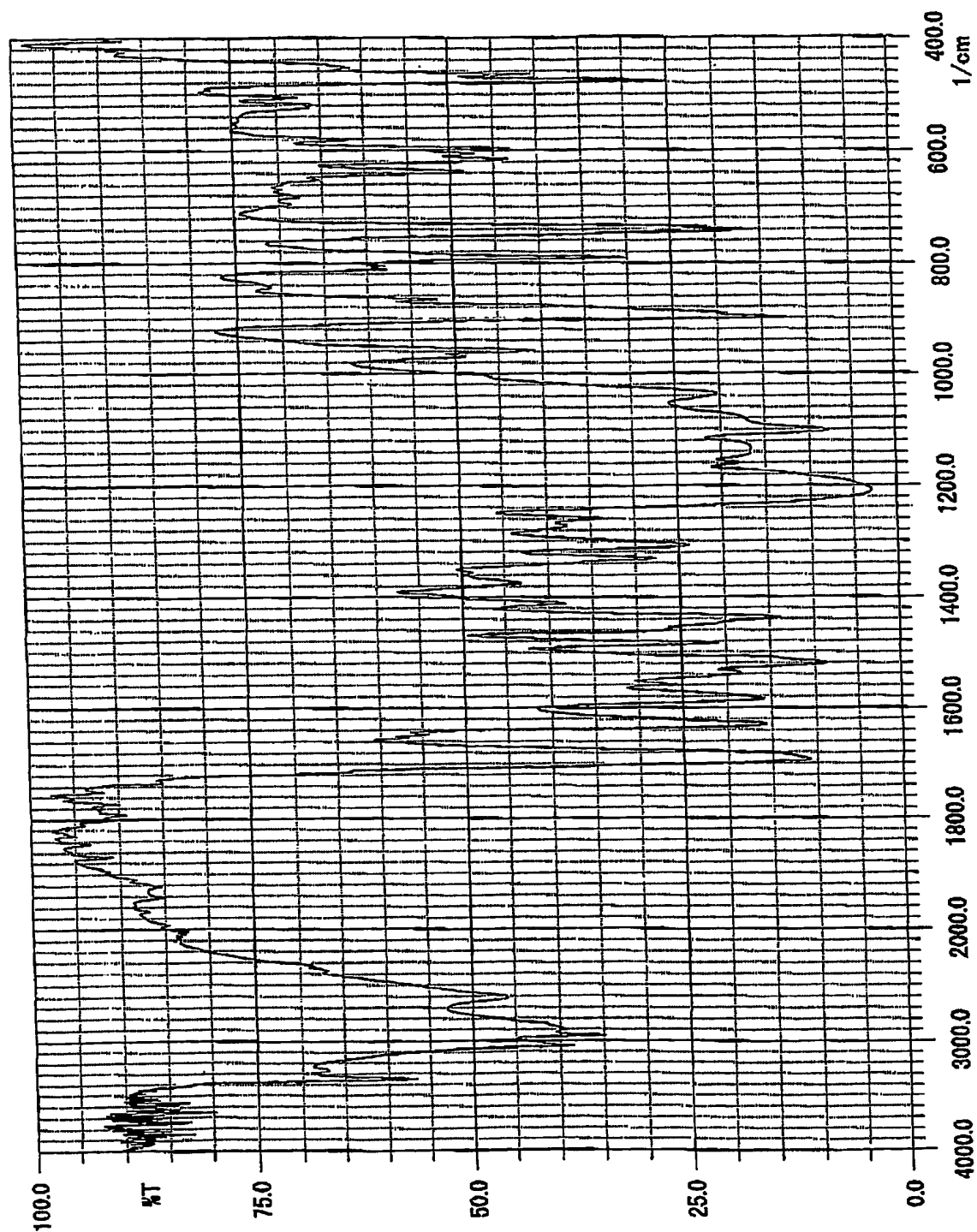


【図 24】

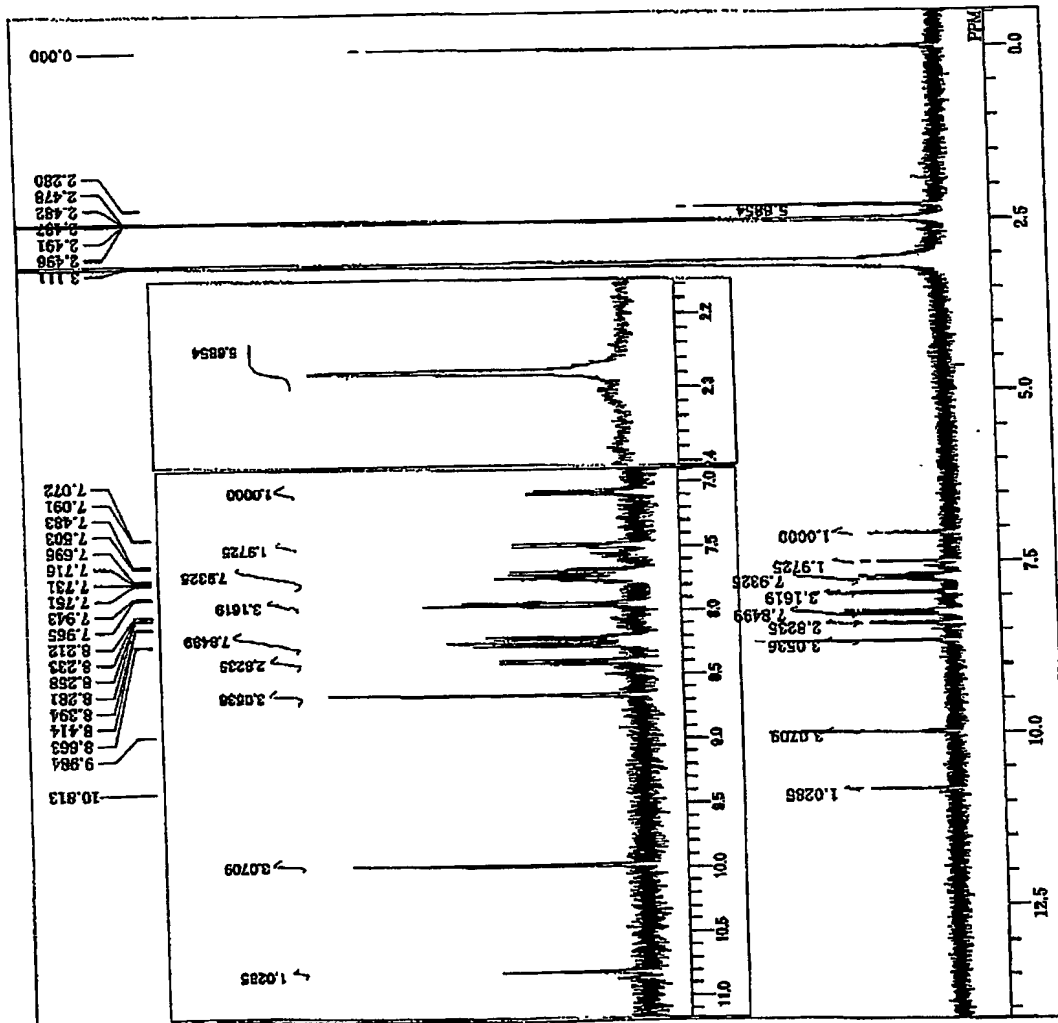




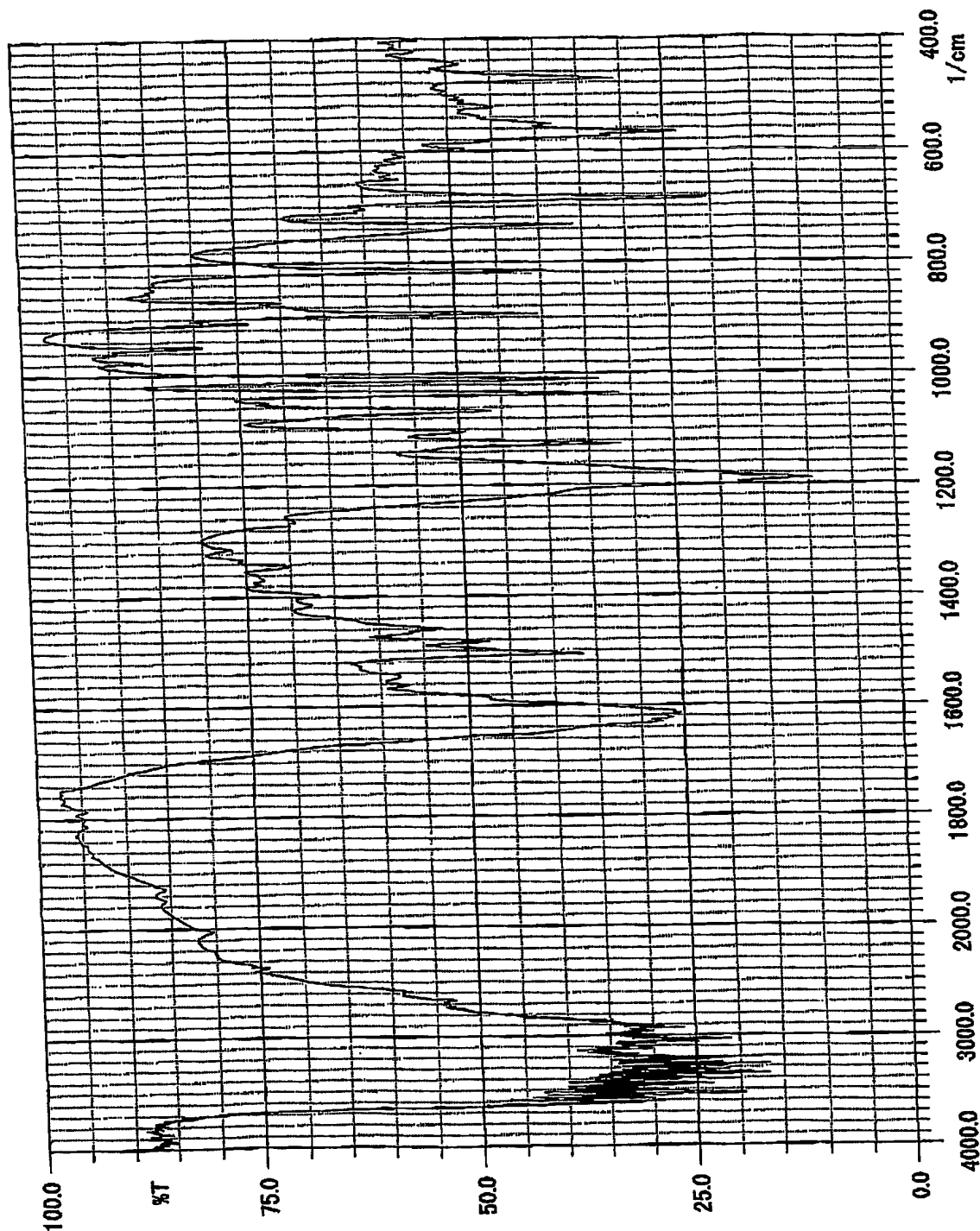
【図 25】



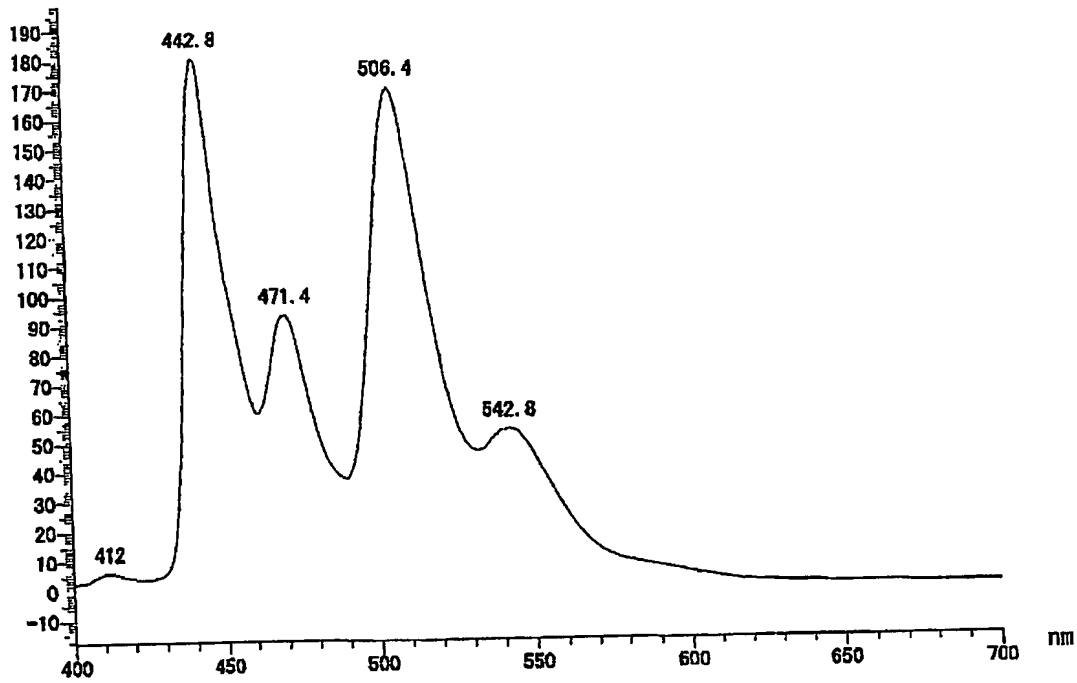
【図 26】



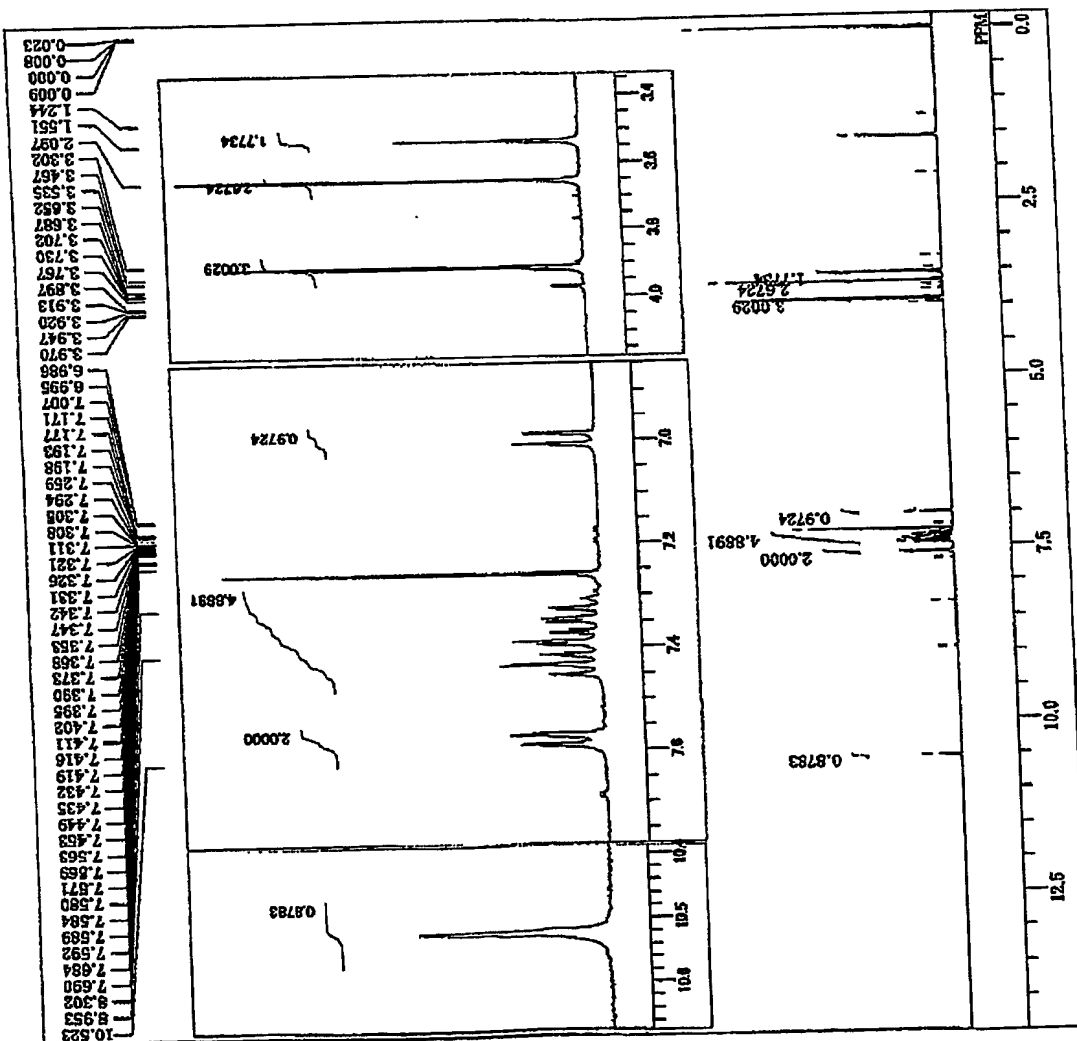
【図 27】



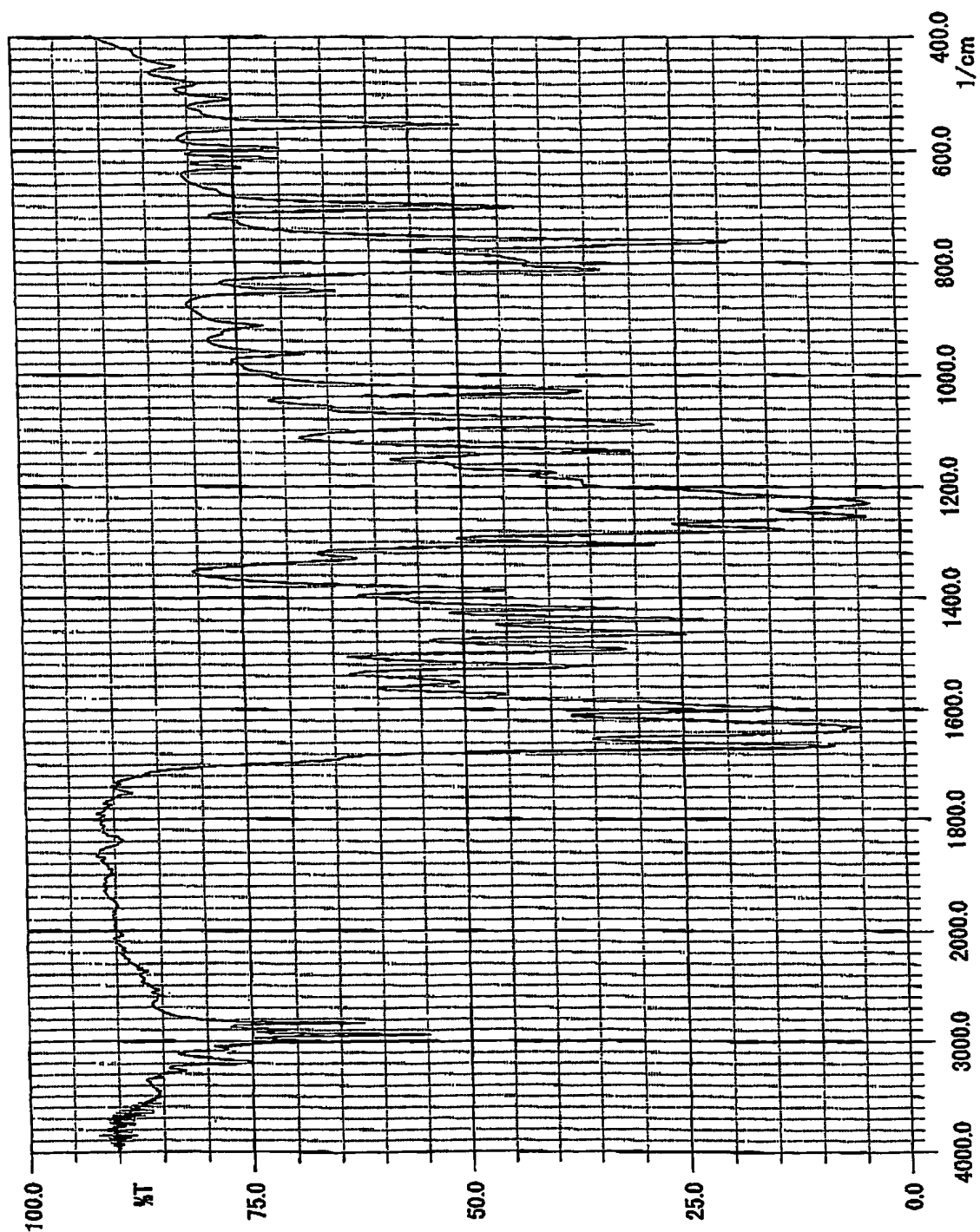
【図 28】



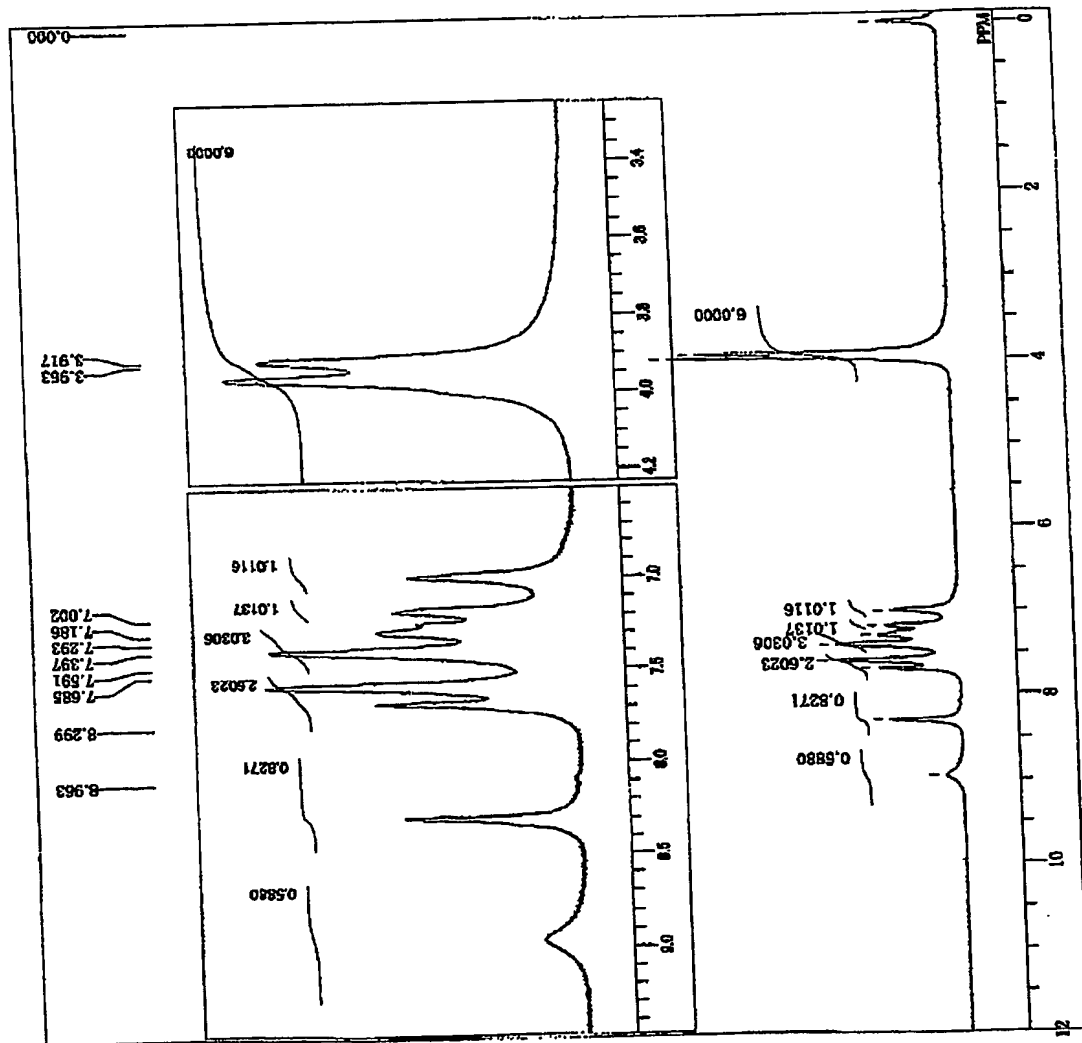
【図 29】



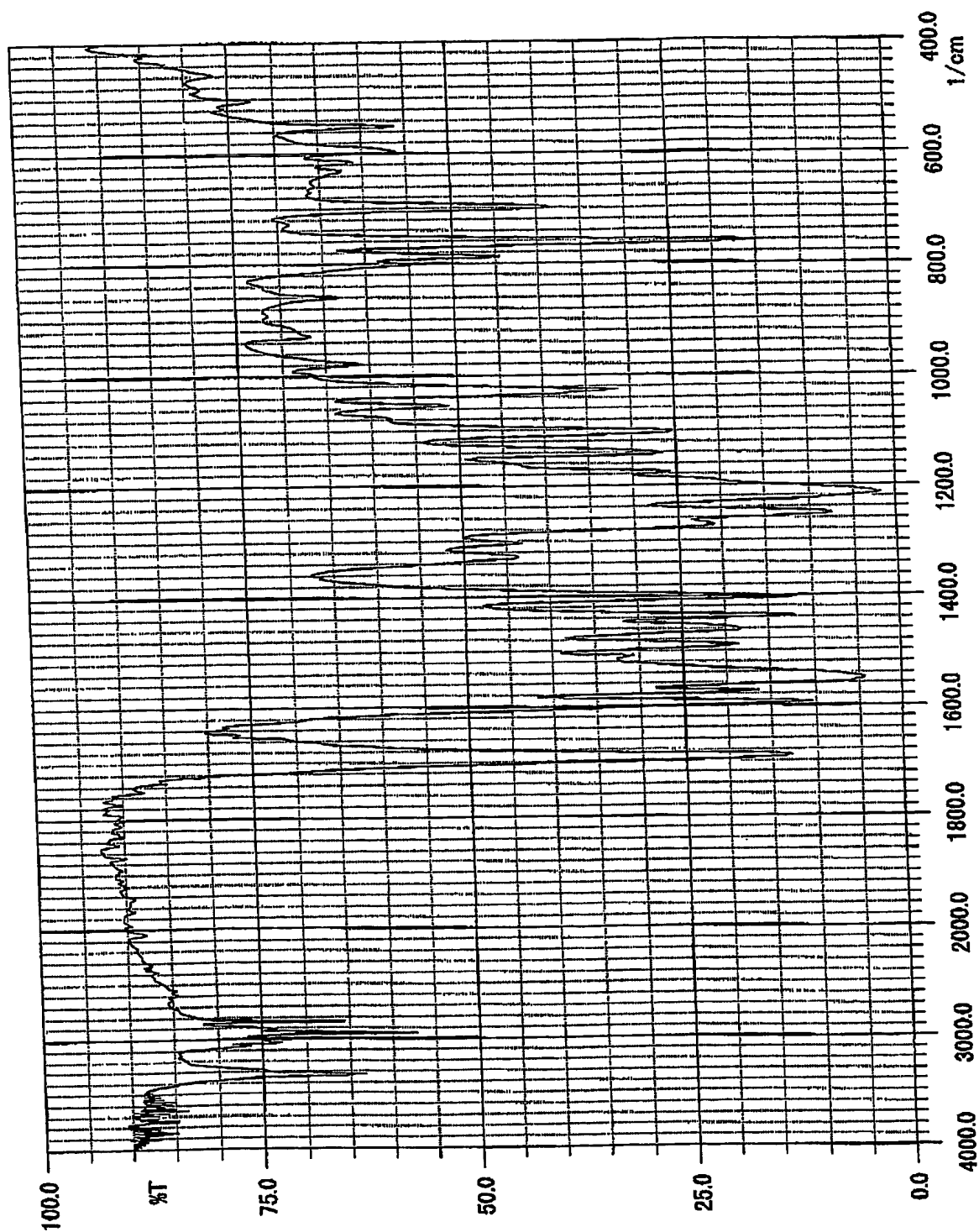
【図 30】



【図 31】

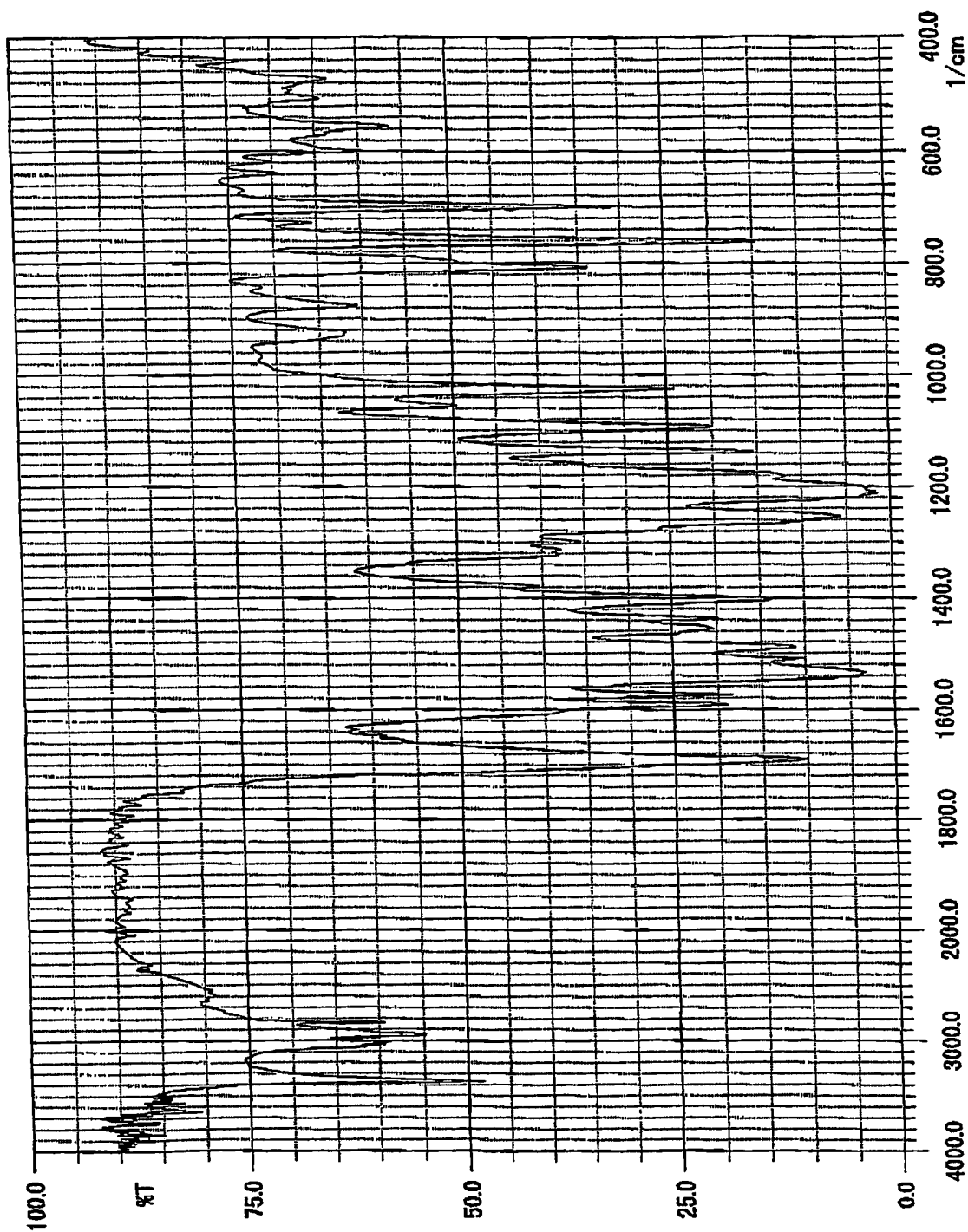


【図 32】

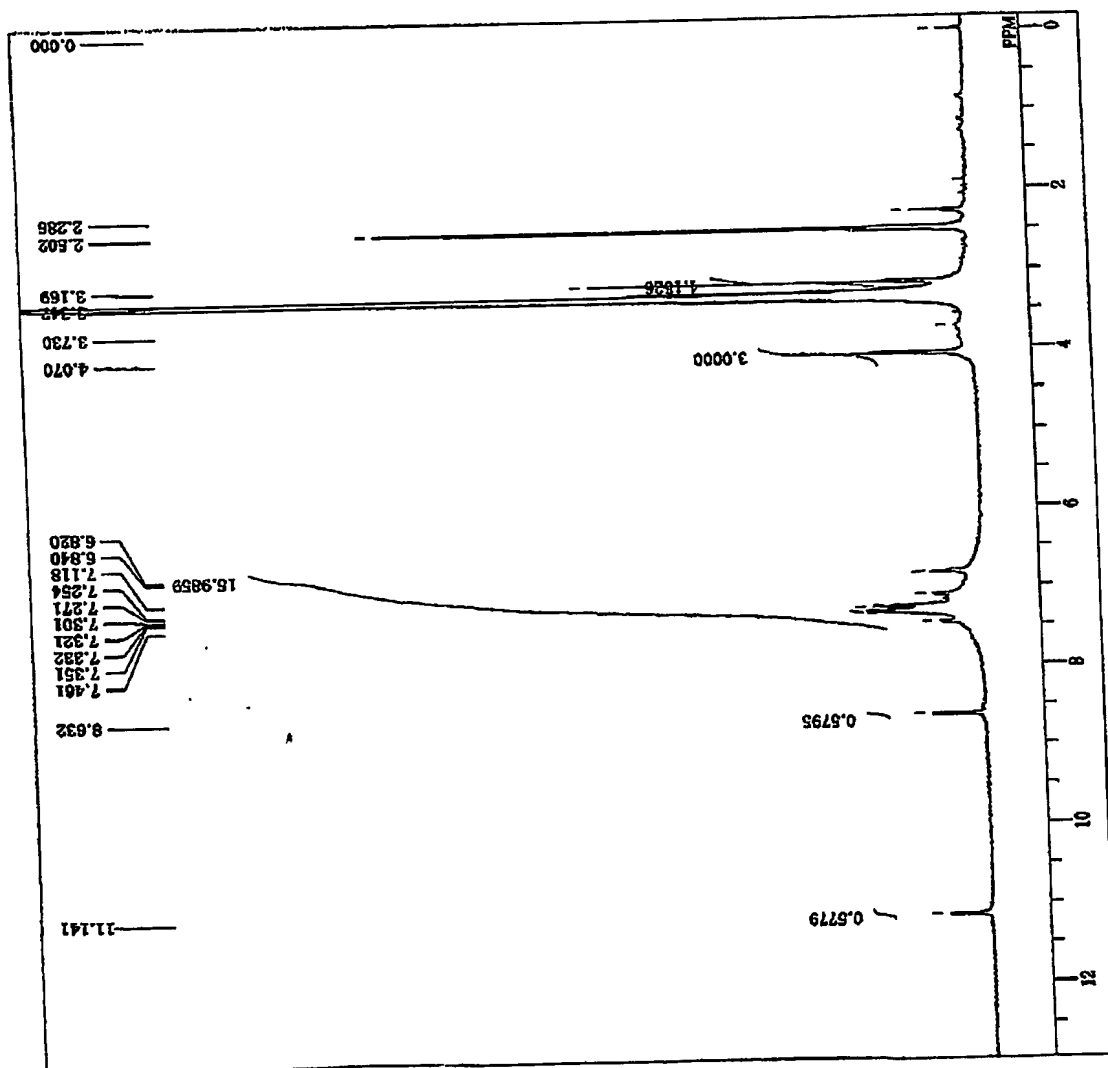




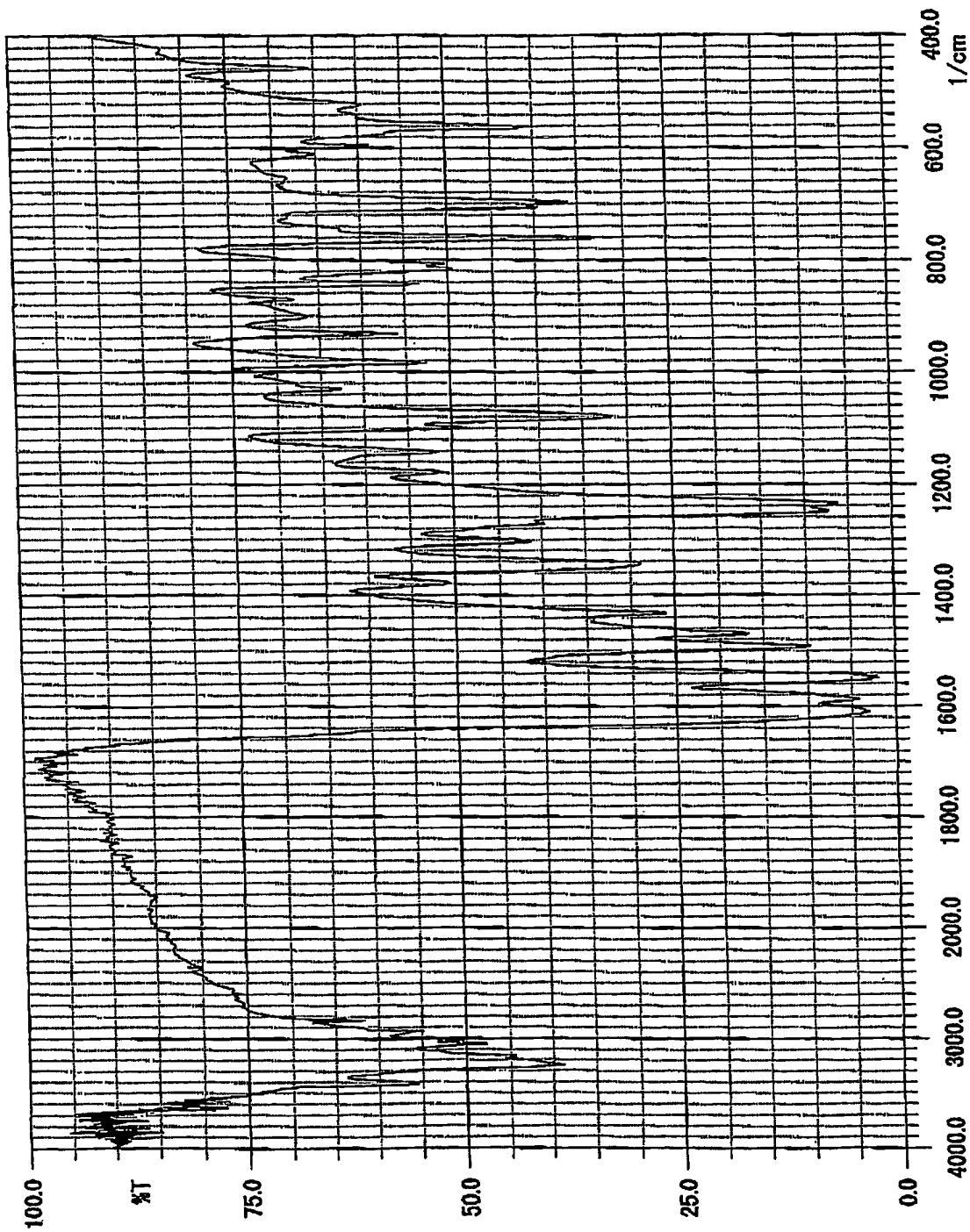
【図 33】



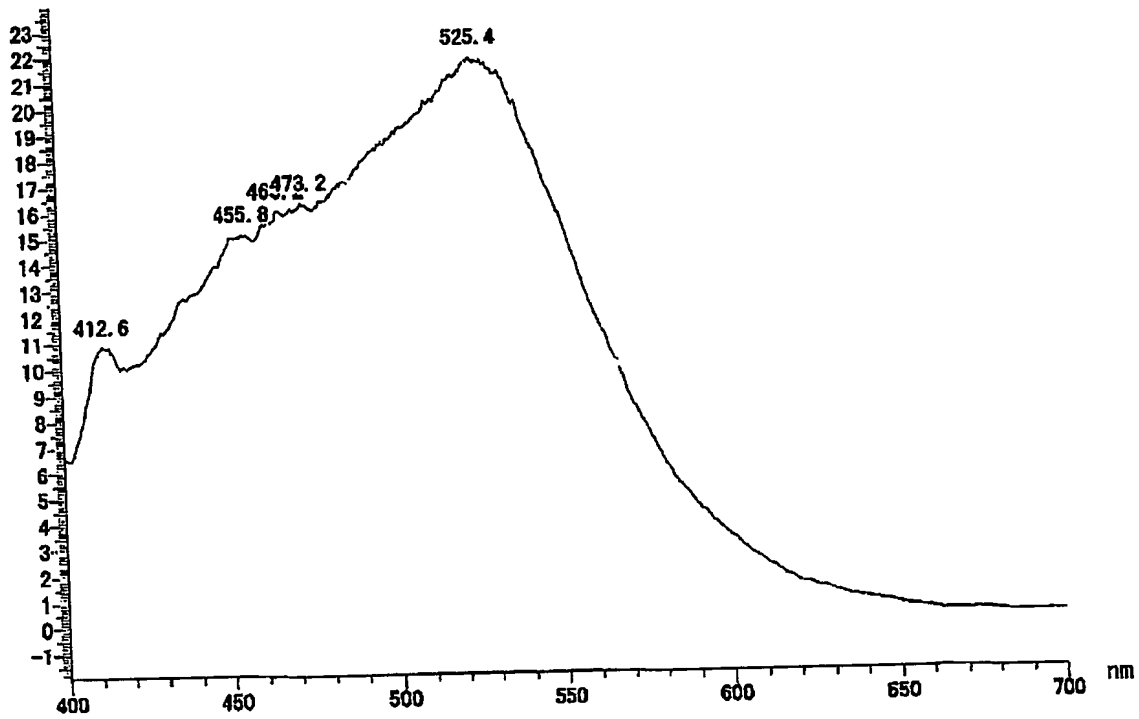
【図 34】



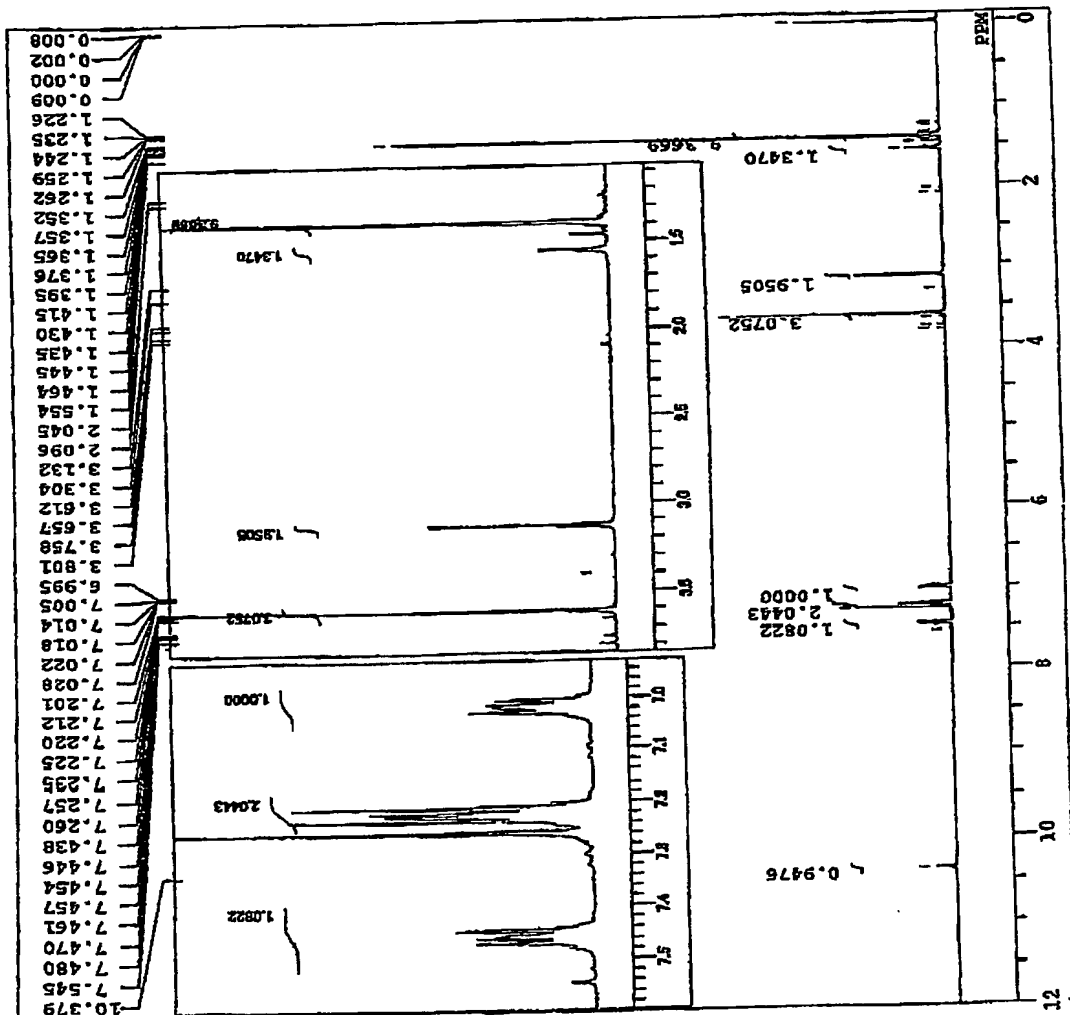
【図 35】



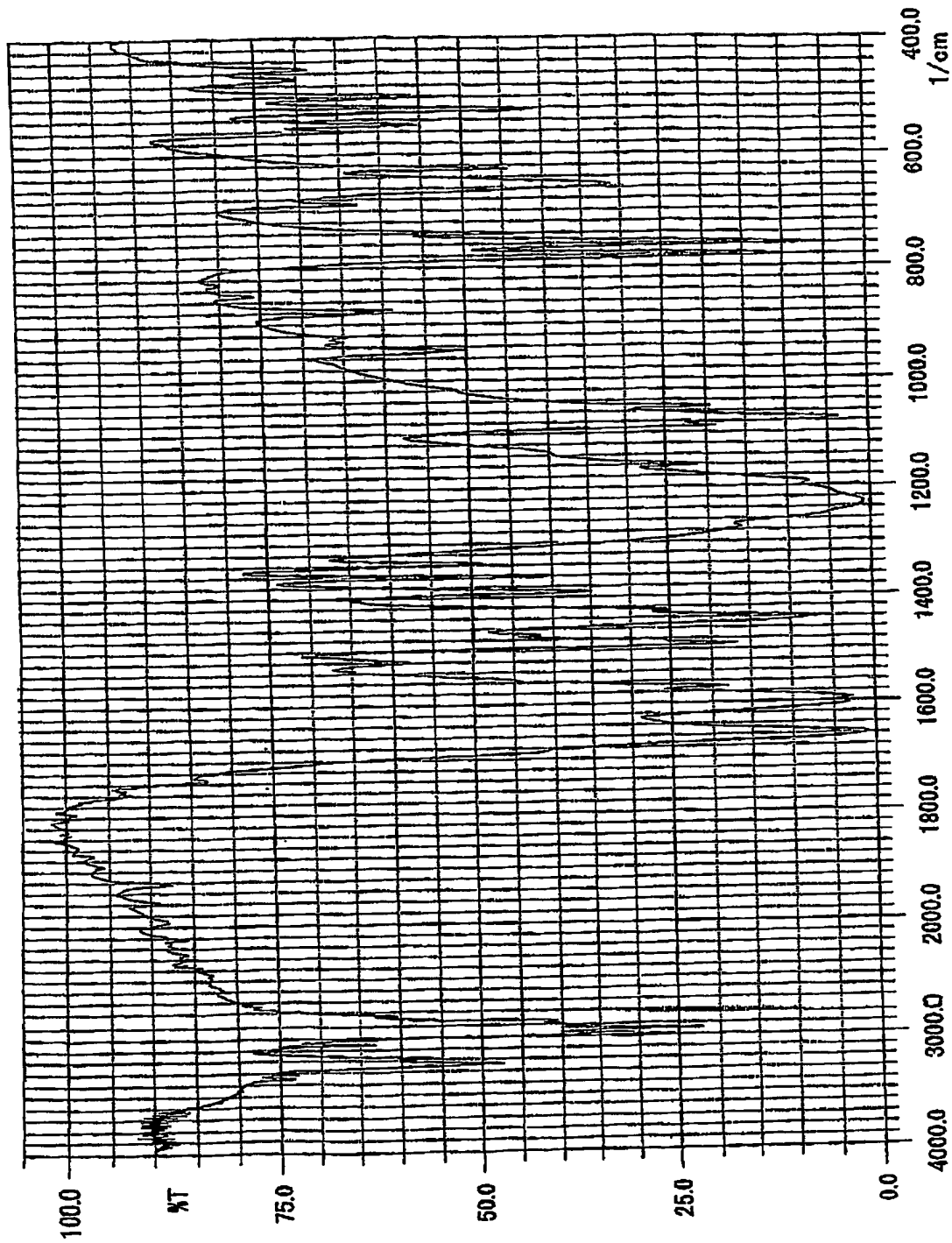
【図 36】



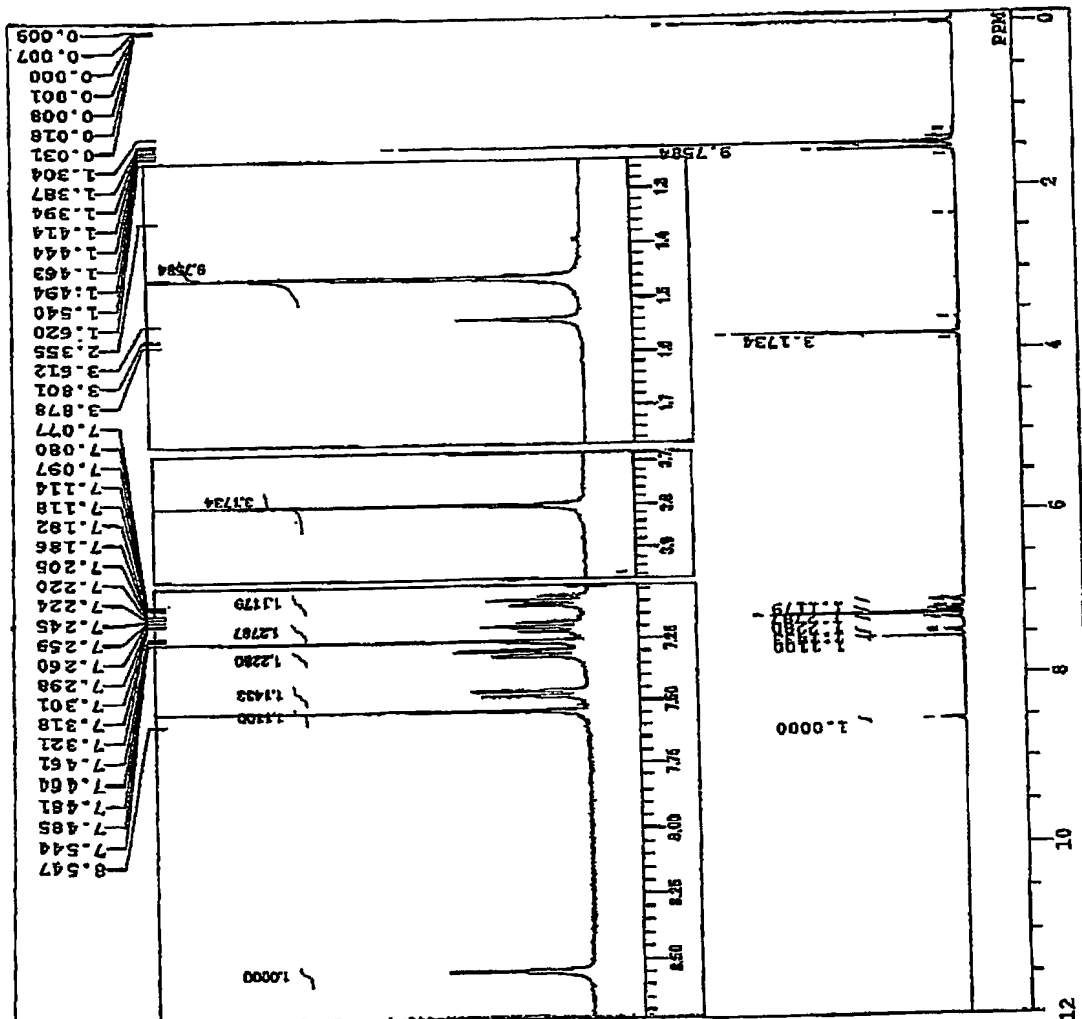
【図 37】



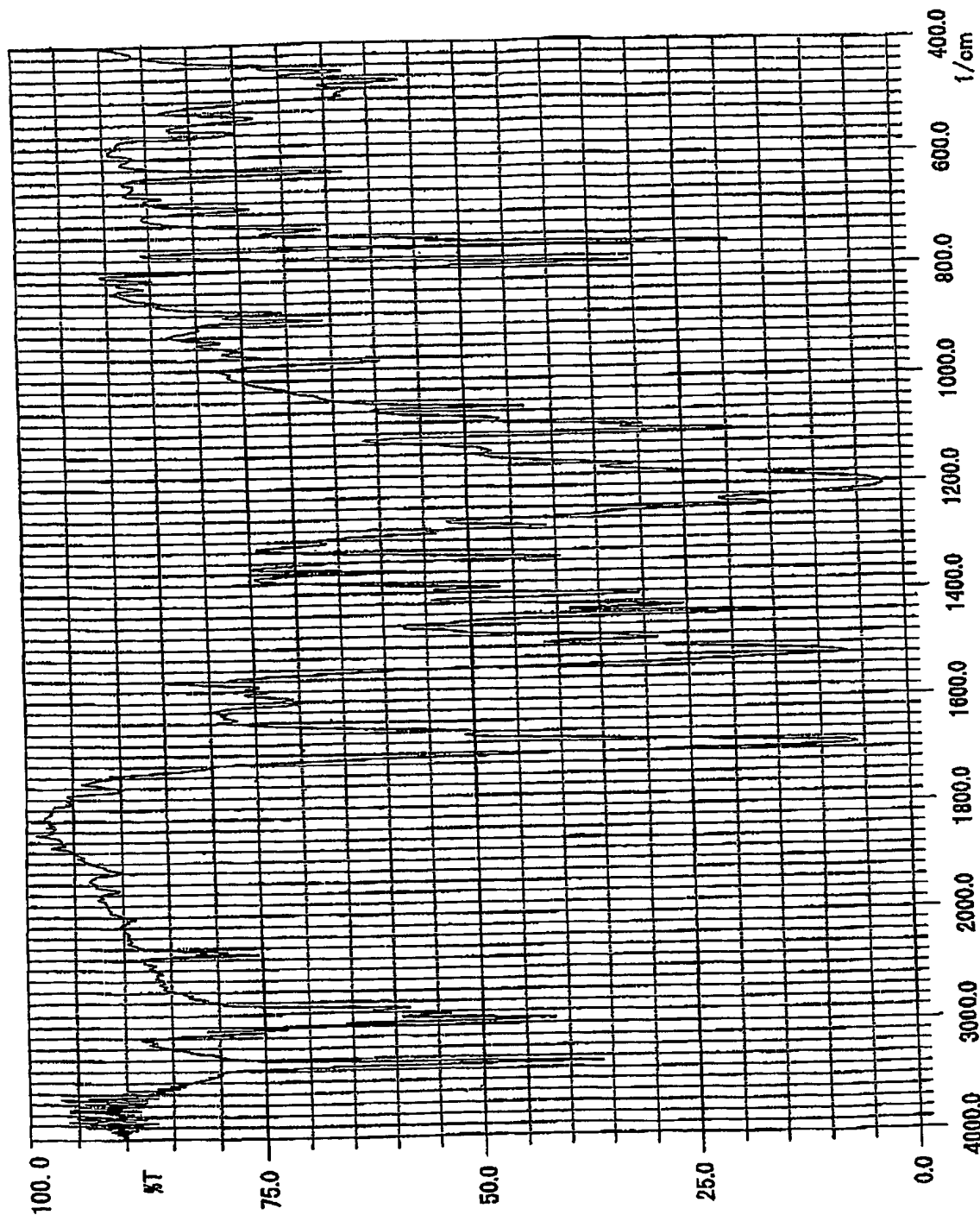
【図 38】



【図39】

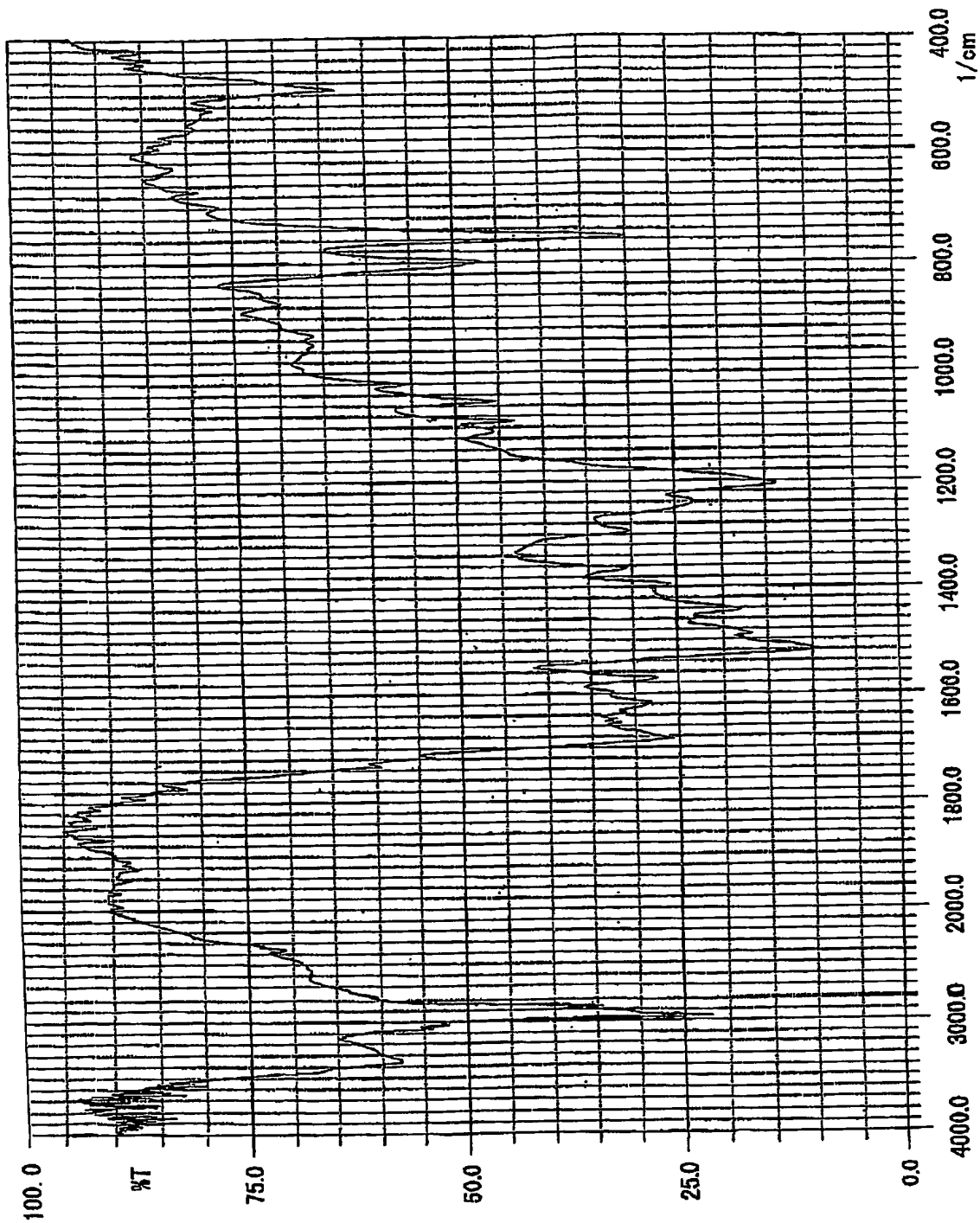


【図 40】

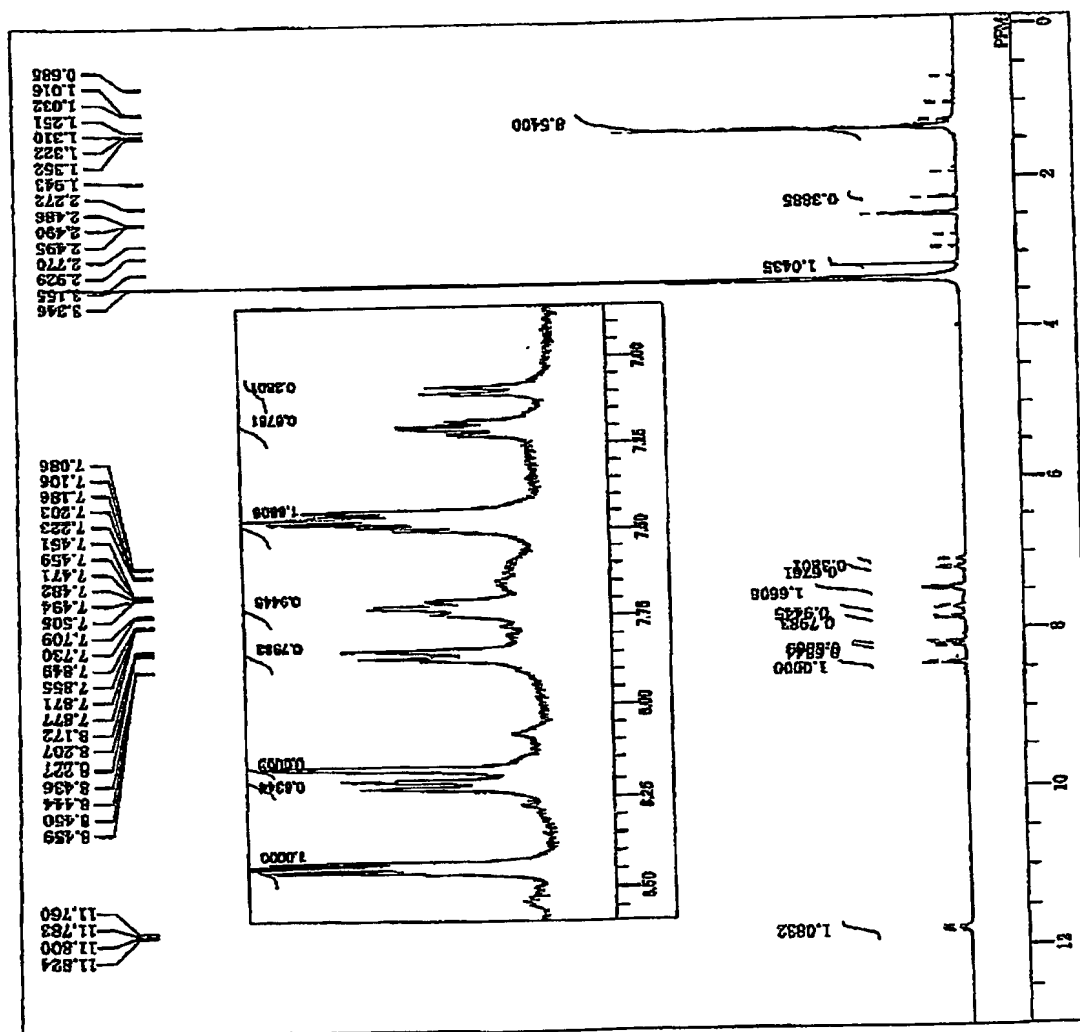




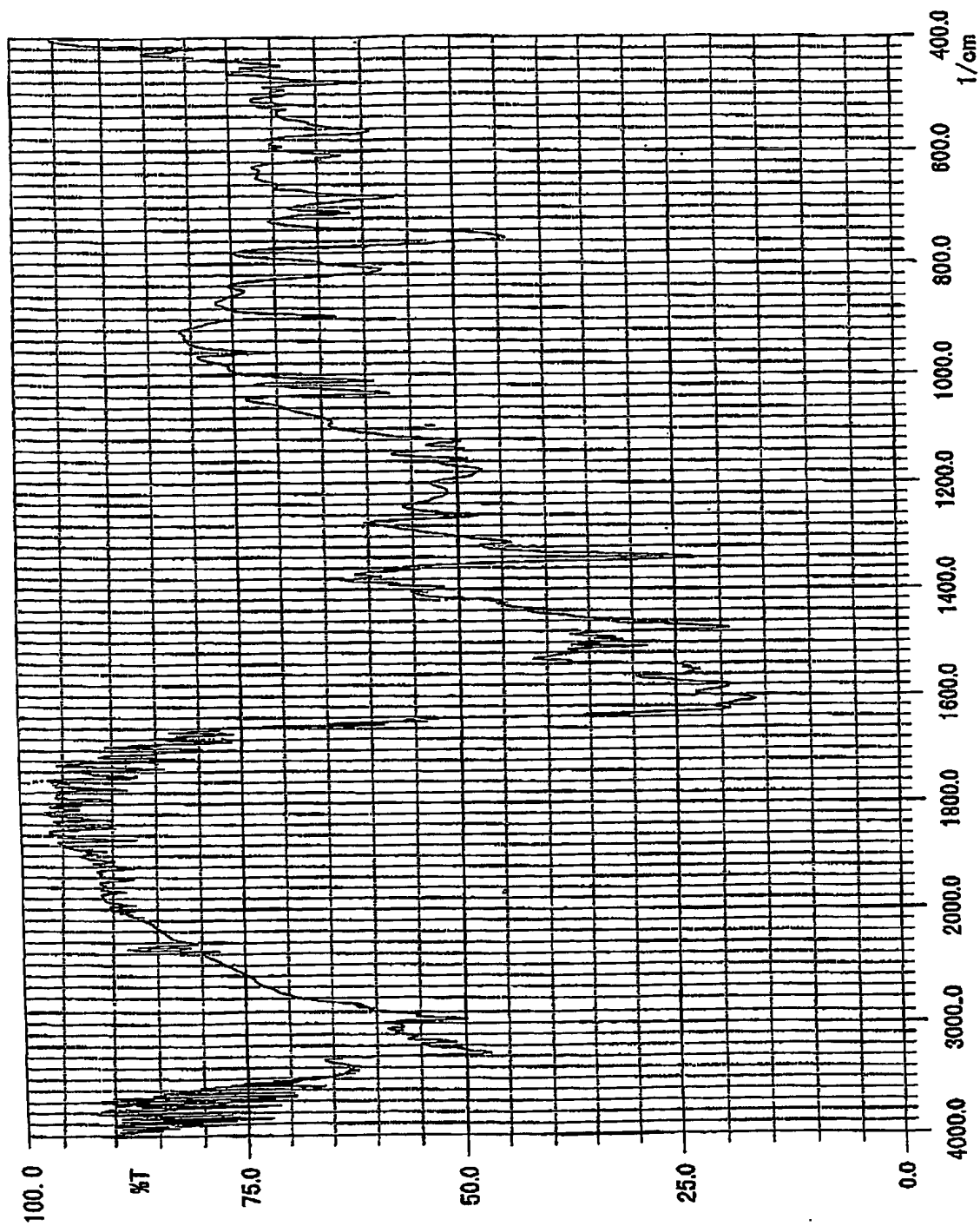
【図 41】



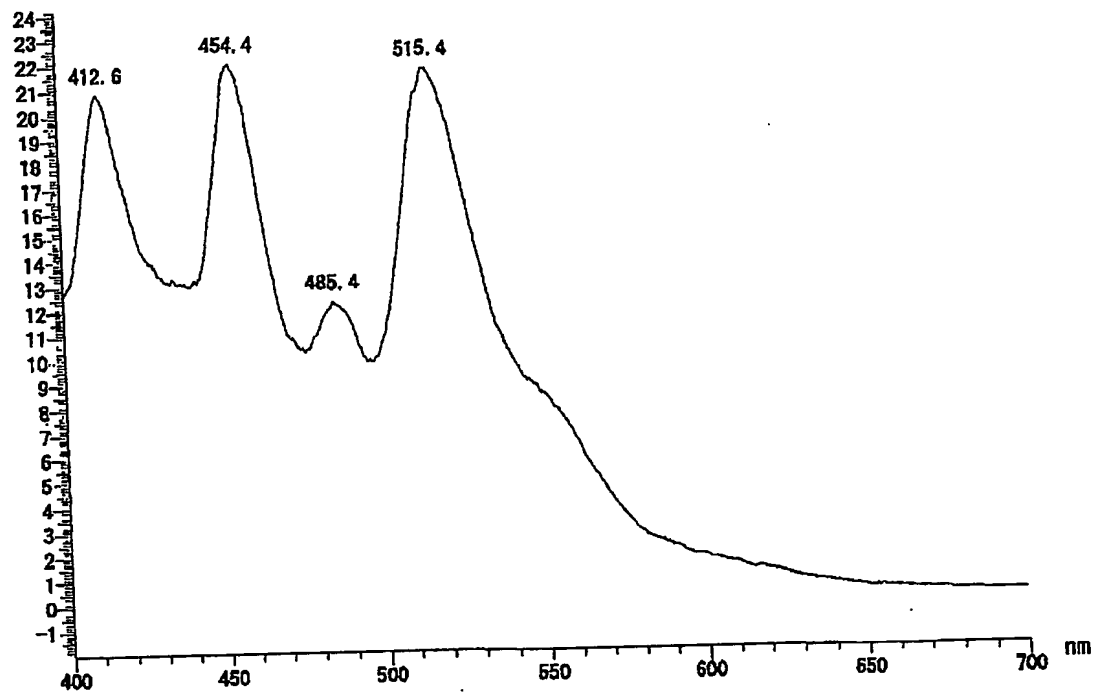
【図 42】



【図 43】



【図 44】



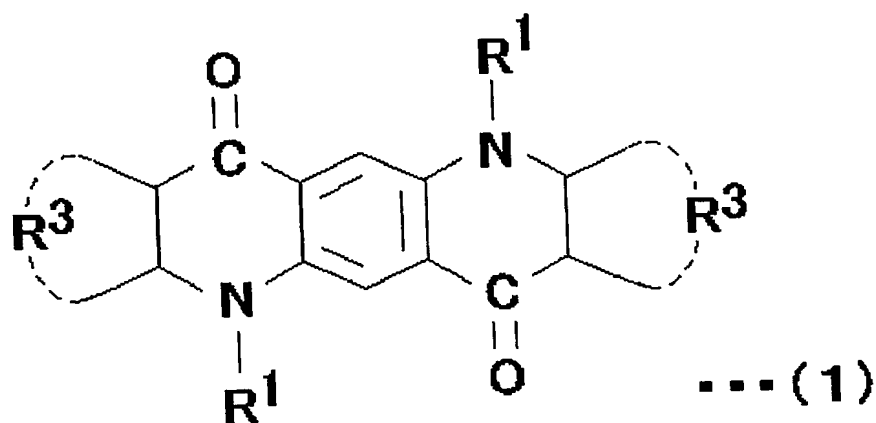
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、単一の化合物でありながら白色に発光し得る新規物質である白色発光化合物、そのような新規な白色発光化合物を簡単に製造することのできる製造方法及び単一の前記白色発光化合物を含有する白色発光素子を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明に係る白色発光化合物は、以下の式（１）で示される構造を有することを特徴とする。

【化1】



【選択図】

图 5

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-188972
受付番号	50301094191
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 7月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成15年 6月30日

【書類名】	出願人名義変更届
【提出日】	平成16年 3月19日
【あて先】	特許庁長官殿
【事件の表示】	
【出願番号】	特願2003-188972
【承継人】	
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子2丁目14番8号
【氏名又は名称】	ヒロセエンジニアリング株式会社
【承継人代理人】	
【識別番号】	100087594
【弁理士】	
【氏名又は名称】	福村 直樹
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	012069
【納付金額】	113,400円
【提出物件の目録】	
【物件名】	譲渡証書 1
【物件名】	委任状 1

【物件名】

譲渡証書

【添付書類】 016



042

2

## 譲 渡 証 書

平成16年 3月19日

譲受人

住所 東京都大田区下丸子2丁目14番8号  
名称 ヒロセエンジニアリング株式会社  
代表取締役社長 中村 達朗 殿

譲渡人

住所 東京都港区高輪2丁目21番44号  
名称 タイホー工業株式会社  
代表取締役社長 小坂田 弘三



下記の発明に関する特許を受ける権利を貴殿に譲渡したことに相違ありません。

記

特許出願の番号：特願2000-85414  
特許出願の番号：特願2000-186941  
特許出願の番号：特願2000-301040  
特許出願の番号：特願2001-560314  
特許出願の番号：特願2002-10895  
特許出願の番号：特願2002-12223  
特許出願の番号：特願2002-14881

1





特許出願の番号 : 特願2002-172127  
特許出願の番号 : 特願2002-172128  
特許出願の番号 : 特願2002-193843  
特許出願の番号 : 特願2002-270822  
特許出願の番号 : 特願2002-315110  
特許出願の番号 : 特願2002-518185  
特許出願の番号 : 特願2003-12498  
特許出願の番号 : 特願2003-72773  
特許出願の番号 : 特願2003-139675  
特許出願の番号 : 特願2003-139677  
特許出願の番号 : 特願2003-188390  
特許出願の番号 : 特願2003-188972  
特許出願の番号 : 特願2003-298589  
特許出願の番号 : 特願2003-299377  
特許出願の番号 : 特願2003-299379  
特許出願の番号 : 特願2003-330151  
特許出願の番号 : 特願2003-330594  
特許出願の番号 : 特願2003-368155  
特許出願の番号 : 特願2003-368156  
特許出願の番号 : 特願2003-368157



【物件名】

委任状

【添付書類】 016  
022

委 任 状



平成16年 3月19日

私儀、識別番号 100087594 弁理士 福 村 直 樹 氏を以て代理人  
として下記事項を委任します。

## 記

1. 特願2000-85414、特願2000-186941、特願2000-301040、特願2001-560314、  
特願2002-10895、特願2002-12223、特願2002-14881、特願2002-172127、  
特願2002-172128、特願2002-193843、特願2002-270822、特願2002-315110、  
特願2002-518185、特願2003-12498、特願2003-25188、特願2003-72773、  
特願2003-139675、特願2003-139677、特願2003-188390、特願2003-188972、  
特願2003-298589、特願2003-299377、特願2003-299379、特願2003-330151、  
特願2003-330594、特願2003-368155、特願2003-368156、特願2003-368157  
に関する一切の件並びに本件に関する放棄若しくは取下げ、出願変更、拒絶  
査定不服及び補正却下の決定に対する審判の請求並びに取下げ。
2. 上記出願に関する名義変更
3. 上記出願の分割出願及び補正却下の決定に対する新たな出願に関する一切の件  
並びに本件に関する上記事項一切。
4. 上記出願に関する審査請求、技術評価の請求、優先審査に関する事情説明書の  
提出、刊行物の提出、証明の請求及び上記出願又は審判請求に関する物件の  
下附を受けること。
5. 第1項に関する通常実施権許諾の裁定請求、裁定取消請求並びにそれ等に  
対する答弁、取下其他本件に関する提出書類及び物件の下附を受けること。
6. 上記出願についての特許権、実用新案権、意匠権又は商標権並びにこれらに  
関する権利に関する手続並びにこれらの権利の放棄。
7. 上記各項に関し行政不服審査法に基づく諸手続を為すこと。
8. 上記事項を処理する為、復代理人を選任及び解任すること。

東京都大田区下丸子2丁目14番8号

ヒロセエンジニアリング株式会社

代表取締役社長 中村 達朗



## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-188972
受付番号	10400600034
書類名	出願人名義変更届
担当官	小野木 義雄 1616
作成日	平成16年 5月10日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【手数料の表示】

【納付金額】	4,200円
--------	--------

## 【提出された物件の記事】

【提出物件名】	委任状（代理権を証明する書面）	1
---------	-----------------	---

【提出物件名】	譲渡証書	1
---------	------	---

特願 2003-188972

出願人履歴情報

識別番号

[000108546]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住所  
氏名

1990年 8月16日  
新規登録  
東京都港区高輪2丁目21番44号  
タイホー工業株式会社

特願 2 0 0 3 - 1 8 8 9 7 2

出 願 入 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 0 4 1 0 8 8 7 5 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住 所  
氏 名

2 0 0 4 年 3 月 1 9 日  
新規登録  
東京都大田区下丸子 2 丁目 1 4 番 8 号  
ヒロセエンジニアリング株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**